Carben-Carben-Umlagerungen butadienyl- und vinylsubstituierter Cyclopropylidene

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

ILONA FLEISCHHAUER

aus Oberhausen

Bochum 1983

Carben-Carben-Umlagerungen butadienyl- und vinylsubstituierter Cyclopropylidene

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

ILONA FLEISCHHAUER

aus Oberhausen

Bochum 1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker
Korreferent: Prof. Dr. W. R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 25. März 1983

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1978 bis Juli 1982 am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker danke ich für das Thema dieser Arbeit sowie für die wissenschaftliche Anleitung, die intensive Betreuung und die Förderung, die ich während ihrer Durchführung erhalten habe.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für sein stets gezeigtes Interesse und die hilfreiche Unterstützung.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes gilt mein Dank für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für ihre Unterstützung danke ich

Herrn Dr. W. Dietrich, Herrn Dr. H. Duddeck, Frau I. Dröge, Frau L. Hermsdorf (Aufnahme von ^{13}C-NMR- und ^{1}H-NMR-Spektren),

Herrn H. J. Hartmann, Herrn R. Döring (Aufnahme von ^{1}H-NMR-Spektren),

Frau H. Markus (Hilfe bei der Reinigung der Laborgeräte),

Herrn Dr. D. Müller und Mitarbeiter'nnen (Aufnahme von Massenspektren),

Herrn Dr. F. Scheidt, Herrn H. Raskopf (Hilfe bei gaschromatographischen Problemstellungen),

Herrn Dr. R. Siegfried (Hilfe bei der HPLC-Trennung).

Mein besonderer Dank gilt

Herrn K. Gomann für seinen stets engagierten Einsatz, die wertvolle Hilfe bei präparativen und zeichnerischen Arbeiten und die sorgfältige photographische Aufbereitung der abgebildeten Spektren sowie

Herrn Dr. L. König für die gute Zusammenarbeit und zahlreiche interessante Diskussionen und Anregungen.

Für die Durchsicht des korrigierten Manuskriptes sage ich Dank Herrn Dr. L. König, Herrn Dipl.-Chem. G. Schenker, Herrn Dipl.-Chem. W. Steinert und Herrn Dipl.-Chem. J. Streu.

Ferner danke ich allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Lehrstuhls, die mich unterstützten und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	10
3.	Durchführung und Diskussion der Resultate	16
3.1.	Erzeugung und Reaktionen des trans-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (17)	16
3.1.1.	Ausgangsbasis der Untersuchungen	16
3.1.2.	Reaktion von ^{12}C-markiertem trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-16) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit N-Phenylmaleinsäureimid	17
3.1.3.	Temperaturabhängigkeit der Reaktion von trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) mit Methyllithium	28
3.1.4.	Reaktion von trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) mit Methyllithium unter veränderten Reaktionsbedingungen	31
3.1.5.	Darstellung und Pyrolyse von 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(trans-1,3-butadienyl)-cyclopropan (50)	32
3.1.6.	Darstellung des N-[2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoffs (56) und Versuche zur Synthese und Zersetzung des entsprechenden N-Nitrosoharnstoffs 67	34
3.2.	Erzeugung und Reaktionen des cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (19)	44
3.2.1.	Versuch zur selektiven Synthese von cis-1,3,5-Hexatrien (74)	44
3.2.2.	Ausgangsbasis der Untersuchungen	45
3.2.3.	Reaktion von ^{12}C-markiertem cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-18) mit Methyllithium	46
3.2.4.	Bildung von 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (24) aus cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (19)	50

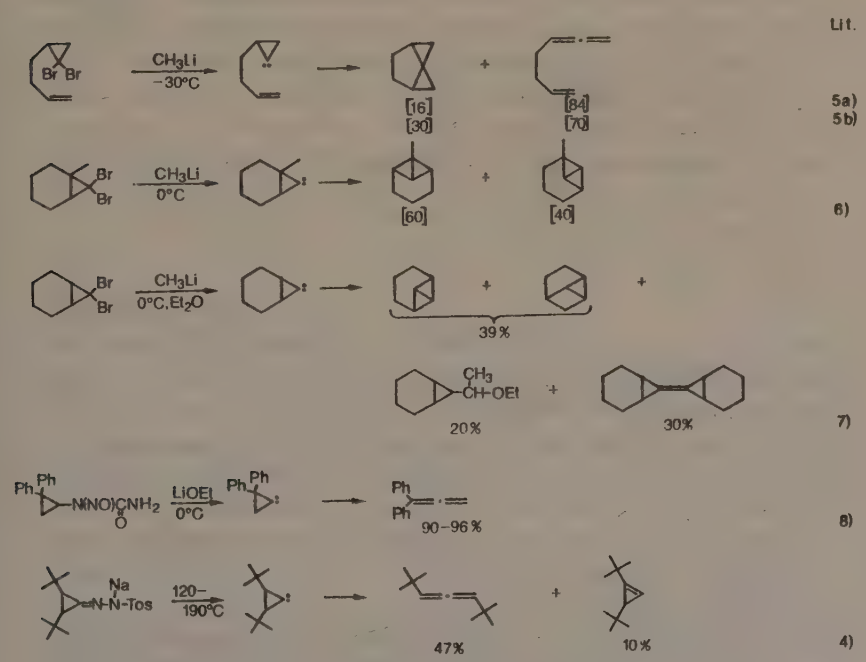
3.2.5. Bildung von 1,3,5-Cycloheptatrien (22) aus cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (19) 58
3.2.6. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) mit Methyllithium 60
3.2.7. Reaktion von cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) mit Methyllithium unter veränderten Reaktionsbedingungen 62
3.2.8. Darstellung und Pyrolyse von 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(cis-1,3-butadienyl)-cyclopropan (104) 64
3.2.9. Versuche zur Darstellung von N-[2-(cis-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoff (107) 65
3.3. Vergleich des Umlagerungsverhaltens von trans- und cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17 und 19) 66
3.4. Reaktionen des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylidens (69) 71
3.4.1. Ausgangsbasis der Untersuchungen 71
3.4.2. Reaktion von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]-octa-2,4-dien (68) und von [8-^{12}C]-8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (^{12}C-68) mit Methyllithium und Perfluor-2-butin 73
3.5. Reaktionen der aus trans- und cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36 und 37) erzeugten Carbene 85
3.5.1. Reaktion von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit Perfluor-2-butin 85
3.5.2. Reaktion von cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (37) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit Perfluor-2-butin 99

4.	Zusammenfassung	105
5.	Experimenteller Teil	113
5.1.	Allgemeines: Geräte, Betriebsbedingungen, Auswertung der Spektren	113
5.2.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.	116
5.3.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.	136
5.4.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.4.	151
5.5.	Synthesen und Umsetzungen zu 3.5.	161
5.6.	Synthesen von Vergleichssubstanzen	171
6.	Literaturverzeichnis	177

1. Einleitung

Substituierte Cyclopropylidene sind als reaktive Zwischenstufen seit langem sowohl für den mechanistisch als auch den präparativ orientierten Organiker von großem Interesse [1) 2)]. Sie zeigen das für Carbene typische Reaktionsverhalten, indem sie sich - je nach struktureller Gegebenheit - an Doppelbindungen addieren, in geeignete C-H-Bindungen einschieben [a)], dimerisieren oder aber umlagern können. In einem Fall ist auch die 1,2-Wasserstoffverschiebung eines Cyclopropylidens bekannt [4)]. Einige Beispiele sind in Schema 1 aufgeführt.

Schema 1:

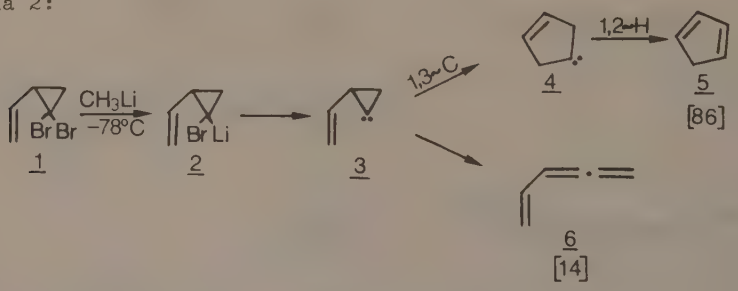


a) Es gibt auch Beispiele für Insertionen in andere Bindungen [3)].

Durch Additions- und Insertionsreaktionen sind gespannte Molekülstrukturen mit Spiropentan- oder Bicyclo[1.1.0]-Einheit zugänglich. Im Vordergrund der genannten Reaktionsmöglichkeiten der Cyclopropylidene steht die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung, die aus dem Singulettzustand des Carbens erfolgt [1) 2)]. Sie stellt einen einfach anwendbaren Zugang zu Allenen dar und ist deshalb unter präparativen und theoretischen Aspekten bisher schon umfassend untersucht worden [1) 2) 9)].

1962 wurde von Skattebøl eine neue Umlagerungsreaktion von Cyclopropylidenen entdeckt, für deren Ablauf ein Vinylsubstituent notwendig ist [5a)]. Die Umsetzung von 1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan (1) mit Methyllithium bei -78°C führt nach Halogen-Metall-Austausch zunächst zu 2, aus dem Vinylcyclopropyliden (3) [b)] durch α-Eliminierung von Lithiumbromid erzeugt wird. 3 geht unter 1,3-Kohlenstoffverschiebung in 3-Cyclopentenyliden (4) über. Das neue Carben 4 stabilisiert sich intramolekular durch 1,2-Wasserstoffverschiebung zu Cyclopentadien (5) (86%). Vinylallen (6), das erwartete Produkt der Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung, wird lediglich zu 14% gebildet [5a) 10)].

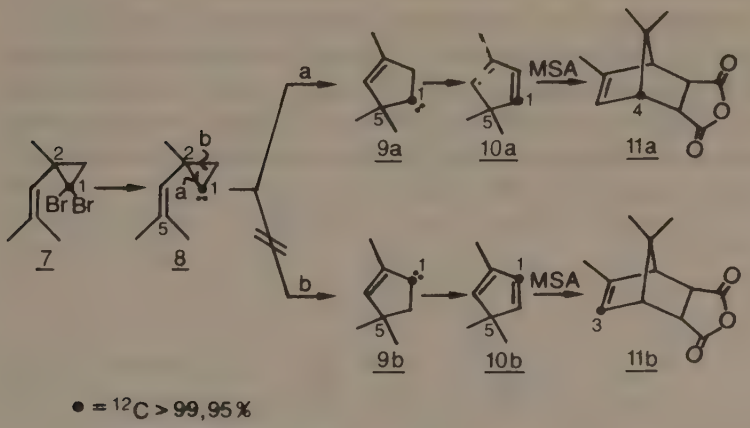
Schema 2:



b) Auf metallorganischem Wege erzeugte Cyclopropyliden-Halogenlithium-Carbenoide stimmen in ihren intramolekularen Reaktionen weitgehend mit denen freier Cyclopropylidene überein [1)]. Im folgenden wird daher ausschließlich von Cyclopropylidenen gesprochen, auch wenn diese mit Lithiumhalogenid bzw. Lösungsmittel komplexiert sind.

Zur Überprüfung dieses Mechanismus wurde eine geeignete Verbindung mit ^{12}C-Isotopenmarkierung (^{12}C > 99.95%) [11] synthetisiert. 1,1-Dibrom-2-isobutenyl-2-methylcyclopropan (7), dessen natürlicher ^{13}C-Gehalt in C-1 reduziert war, wurde mit Methyllithium umgesetzt [12].

Schema 3:



Das entstehende Cyclopentadienderivat 10, das so methylsubstituiert war, daß keine 1,5-Wasserstoffverschiebungen mehr auftreten konnten, wurde in Form seines Diels-Alder-Adduktes 11 isoliert und ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Produktanalyse zeigte durch Fehlen des Signals von C-4 eindeutig, daß sich das ehemalige Carbenkohlenstoffatom in dieser Position befand. Die 1,3-Kohlenstoffwanderung 8 → 9 läuft demnach unter Bruch der C-1-C-2-Bindung in 8 und Neuknüpfung der Bindung zwischen C-1 und dem terminalen Kohlenstoffatom der Vinylgruppe (C-5) ab (Weg a). Der alternative Bindungsbruch (Weg b), der zu einer Lokalisierung der ^{12}C-Markierung in C-3 des Adduktes 11 führt, konnte somit ausgeschlossen werden.

Die Umwandlungen 3 → 4 bzw. 8 → 9a stellen sog. Carben-Carben-Umlagerungen vom Typ II dar. Diese Umlagerungen sind dadurch charakterisiert, daß das die Carbenfunktion tragende Kohlenstoffatom seine Identität im Laufe der Umorientierung des Molekülgerüstes beibehält. Sie werden damit gegenüber den wechselseitigen Umlagerungen von Arylcarbenen und aromatischen Carbenen, den Carben-Carben-Umlagerungen vom Typ I, abgegrenzt [2) 13) 14)].

Die Vinylcyclopropyliden-3-Cyclopentenyliden-Umlagerung (3 → 4) findet ihr formales Analogon in der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung, die allerdings als diradikalischer Prozeß aufgefaßt werden muß [15)]. Für die Umwandlung sind Temperaturen von 300°C und eine Aktivierungsenergie von 49.6 kcal/mol erforderlich.

Schema 4:

Bei der Umlagerung 3 → 4 spricht die niedrige Reaktionstemperatur (0° bis -78°C) für einen sigmatropen Verlauf [2)]. Nach quantenmechanischen Rechnungen wird zunächst die Bildung eines internen π-Komplexes postuliert, der in ein Cyclopentenyliden mit delokalisierten π-Elektronen (Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung) übergeht. Dieses nichtklassische Carben wandelt sich in das 3-Cyclopentenyliden (4) um [16)].

Schema 5:

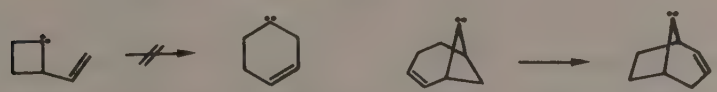
Die Aktivierungsenergie für die Carben-Carben-Umlagerung 3 → 4 wurde zu 13.8 kcal/mol berechnet. Dieser Wert stellt eine obere Grenze dar [16]. Für die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung des unsubstituierten Cyclopropylidens wurde eine Aktivierungsenergie von 13.7 kcal/mol bestimmt [17].

Überraschend ist der Einfluß geringer Änderungen im Molekülgerüst der Ausgangscarbene mit Vinylcyclopropyliden-Einheit auf die Konkurrenz zwischen Allen- und Cyclopentadienbildung unter sonst vergleichbaren Reaktionsbedingungen. Die Beispiele in Schema 7, bei denen die Vinylcyclopropylidene aus den entsprechenden 1,1-Dibromcyclopropanen durch Umsetzung mit Alkyllithium generiert wurden, demonstrieren dies [c]. Dabei blieben Vinylcyclopropylidene, bei denen entweder die Allen- oder die Cyclopentadienbildung aus sterischen Gründen nicht möglich sind, unberücksichtigt.

---

c) Die Bedeutung konformativer Effekte für den möglichen Ablauf von Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung wurde kürzlich auch bei der Übertragung des Umlagerungstyps 3 → 4 auf 2-Vinylcyclobutylidene deutlich. Während im Stammsystem die Umlagerung 12 → 13 nicht abläuft [18], konnte bei der Generierung von 14 aus dem Natriumsalz des entsprechenden Tosylhydrazons das Produkt gefunden werden, das aus dem umgelagerten Carben 15 resultiert [19]. Somit können geeignete 2-Vinylcyclobutylidene den gleichen Typ von Carben-Carben-Umlagerungen eingehen wie 2-Vinylcyclopropylidene.

Schema 6:



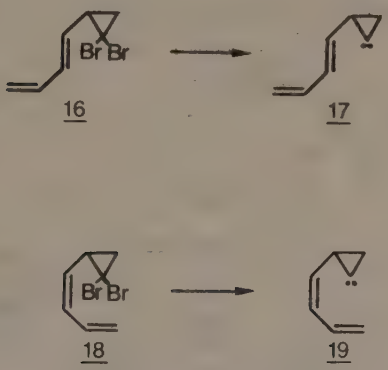
12 13 14 15

Schema 7:

Wenn man die Vinylcyclopropyliden-3-Cyclopentenyliden-Umlagerung als einen sigmatropen Prozeß mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung betrachtet, stellt sich die Frage, ob auch eine homologe Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung möglich ist. Ein hierzu geeignetes Cyclopropyliden muß mit einer 1,3-Butadienylgruppe substituiert sein.

Wir untersuchten das reaktive Verhalten von trans- und cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17) und (19), die aus den entsprechenden Dibromcyclopropanverbindungen 16 und 18 erzeugt wurden [26].

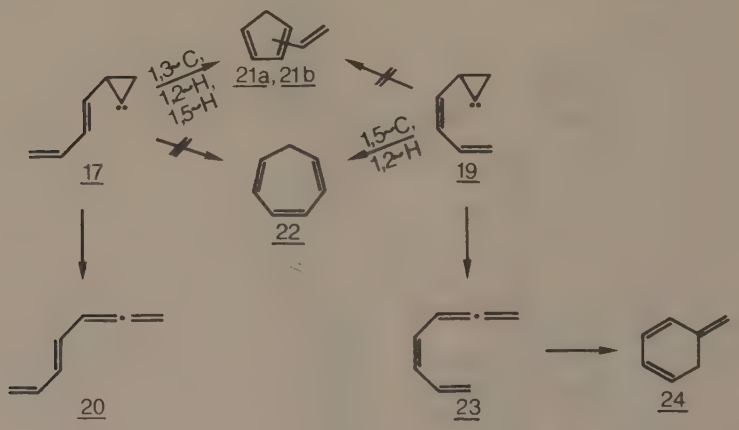
Schema 8:



Gemäß den Isomeriemöglichkeiten an der zentralen Doppelbindung, die unterschiedliche strukturelle Voraussetzungen für 1,3- und 1,5-Kohlenstoffwanderungen bedingen, zeigten trans- und cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17) und (19) ein regiospezifisches Umlagerungsverhalten [26]. 17 lieferte erwartungsgemäß neben trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20), dem Produkt einer Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung, 1- und 2-Vinylcyclopentadien (21a, 21b), die aus einer Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoff- und nachfolgender 1,2- und 1,5-Wasserstoffverschiebung resultieren (s. Schema 9). Bei der Reaktion des cis-2-(1,3-Butadienyl)cy-

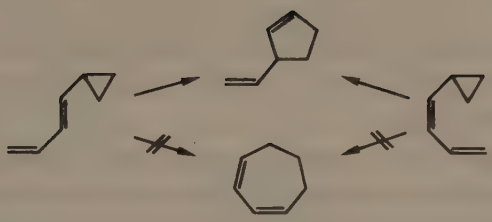
clopropylidens (19) wurde das Auftreten von 1,3,5-Cycloheptatrien (22) als einem Hauptprodukt durch eine neuartige Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung und nachfolgender 1,2-Wasserstoffverschiebung erklärt. Die ebenfalls gebildeten aromatischen Verbindungen können als Folgeprodukte einer Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zu cis-1,2,4,6-Heptatetraen (23) und eines anschließenden elektrocyclischen Ringschlusses zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (24) interpretiert werden (Schema 9).

Schema 9:



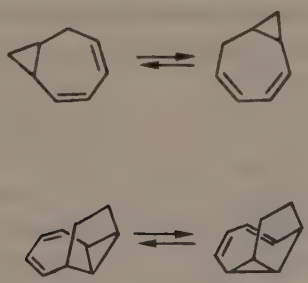
Das regiospezifische Verhalten der 2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidene (17) und (19) ist um so erstaunlicher, als die thermische Umlagerung der entsprechenden valenzgesättigten Kohlenwasserstoffe, cis- und trans-Butadienylcyclopropan, ausschließlich zum 3-Vinylcyclopenten führt. Hier gibt es keine Hinweise auf eine 1,5-Kohlenstoffverschiebung zum 1,3-Cycloheptadien [27].

Schema 10:



Ist die Butadienylcyclopropan-Einheit dagegen in ein Ringsystem integriert, so können degenerierte sigmatrope 1,5-Kohlenstoffverschiebungen mit Hilfe von Deuteriummarkierungen beobachtet werden [28) 29)].

Schema 11:

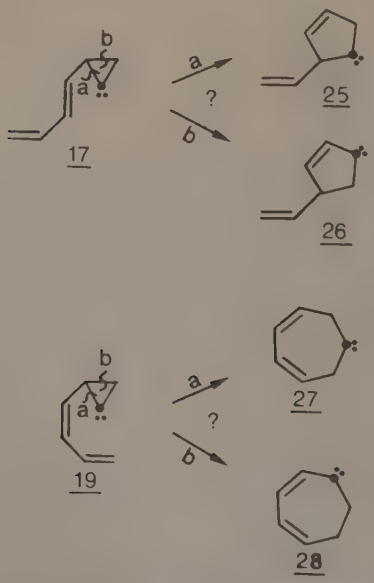


2. Problemstellung

Das beobachtete regioselektive Verhalten der konfigurationsisomeren 2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidene (17) und (19) bei Carben-Carben-Umlagerungen bedarf einer weiteren Klärung. Folgende Aspekte sollen im ersten Teil dieser Arbeit im Vordergrund stehen:

1. der mechanistische Ablauf der Umlagerungsprozesse. Für 2-Isobutenyl-2-methylcyclopropyliden (8) konnte gezeigt werden, daß die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung unter Bruch der anliegenden Bindung a verläuft (s. Schema 3, S. 3) [12]. Die Reaktion der Butadienylcyclopropylidene 17 und 19 soll hinsichtlich der beiden mechanistischen Alternativen des die Umlagerung einleitenden Bindungsbruches untersucht werden. Dazu ist die Synthese der 1-^{12}C-markierten Cyclopropylidene 17 und 19 geplant. Während für 17 zu erwarten ist, daß die 1,3-Kohlenstoffverschiebung in Analogie zu dem von Skattebøl untersuchten System mit einem Bruch der anliegenden Bindung einhergeht (Weg a), ist eine solche Vorhersage für die 1,5-Kohlenstoffverschiebung in 19 nicht möglich.

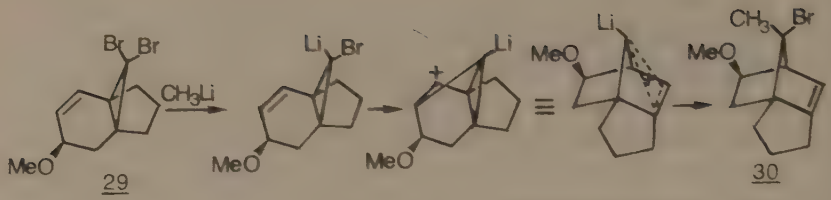
Schema 12:



2. die Temperaturabhängigkeit der Carben-Carben-Umlagerungen von 17 und 19.
Die Konkurrenz von Carben-Carben-Umlagerung und Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung bei Cyclopropylidenen drückt sich in einem temperaturabhängigen Umlagerungsverhalten aus.
Wie Untersuchungen in unserem Arbeitskreis zeigten, überwiegt im Stammsystem, dem 2-Vinylcyclopropyliden (3), bei Temperaturen unterhalb von ca. 30°C die Carben-Carben-Umlagerung zum 3-Cyclopentenyliden (4), während bei höheren Temperaturen die Allenbildung die Hauptreaktion darstellt [30]. Dieser Befund, der die unterschiedlichen sterischen Ansprüche im Übergangszustand der betreffenden Umlagerungen widerspiegelt, kann zahlenmäßig durch die Differenz der Aktivierungsparameter $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ der konkurrierenden Reaktionen erfaßt werden [31]. Es erscheint nun interessant, die Temperaturabhängigkeit der Reaktion des trans- und cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropans (16) und (18) mit Methyllithium zu untersuchen und eine Abschätzung der Differenzen der Aktivierungsenthalpien und -entropien $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ der konkurrierenden Reaktionen vorzunehmen.

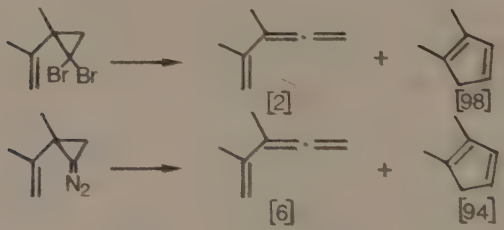
3. Einfluß der Carben-Vorstufe auf das Umlagerungsverhalten von 17 und 19.
Da umlagerungsfähige Vinylcyclopropylidene meistens durch Umsetzung der entsprechend substituierten 1,1-Dihalogencyclopropane mit Alkyllithium generiert wurden (s. Schema 7, S. 6), war lange unklar, inwiefern das Auftreten von Carben-Carben-Umlagerungen an carbenoide Zwischenstufen gebunden ist und damit von der Generierungsweise des Vinylcyclopropylidens abhängt. So untersuchte Warner [32] die Umsetzung von 29 mit Methyllithium und fand, daß das Umlagerungsprodukt 30 nicht gebildet wurde, sobald dem Reaktionsgemisch Kronenether zugesetzt wurde. Er machte dafür die Komplexierung der Lithium-Ionen verantwortlich, deren Beteiligung seiner Meinung nach die Voraussetzung für die Umlagerung 29 → 30 sind, und formulierte einen kationischen Mechanismus.

Schema 13:



Dem widerspricht ein interessantes Experiment von Skattebøl, der zeigte, daß die Produktverteilung nahezu identisch ist unabhängig davon, ob man von der Dihalogen- oder der Diazovorstufe des 2-Isopropenyl-2-methylcyclopropylidens ausgeht [20) 33)]:

Schema 14:

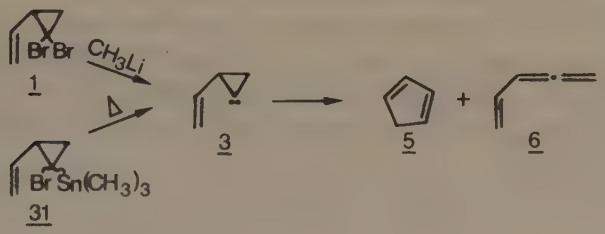


Dieses Beispiel demonstriert, daß sich offenbar ein "freies" Vinylcyclopropyliden, wie es beim Zerfall des Diazocyclopropans entsteht, in seinem Umlagerungsverhalten nicht von dem auf carbenoidem Weg erzeugten unterscheidet.

Außerdem konnte in unserer Arbeitsgruppe vor kurzem gezeigt werden, daß bei der Zersetzung von 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-vinylcyclopropan (31) bei 260°C sowohl Vinylallen (c) als auch Cyclopentadien (2), wenn auch in geringer Ausbeute,

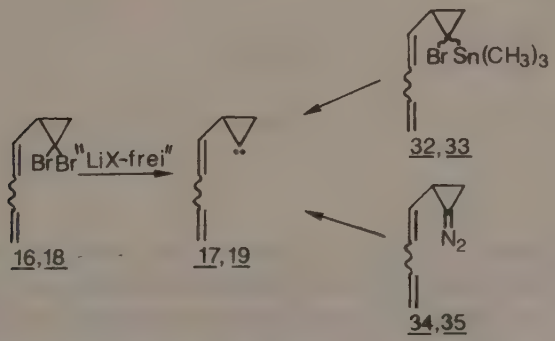
entstanden [d]. Diese Beobachtung spricht dafür, daß die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung über "freies" Vinylcyclopropyliden (3) verläuft [30].

Schema 15:



Dementsprechend ist geplant, das reaktive Verhalten von 17 und 19 in Kenntnis der Ergebnisse aus der Umsetzung von trans- und cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) und (18) mit Methyllithium nun ausgehend von den Dibromcyclopropanvorstufen 16 und 18 unter weitgehend lithiumsalzfreien Bedingungen sowie ausgehend von den Bromtrimethylstannyl- und den Diazovorstufen 32 bzw. 33 und 34 bzw. 35 zu untersuchen.

Schema 16:

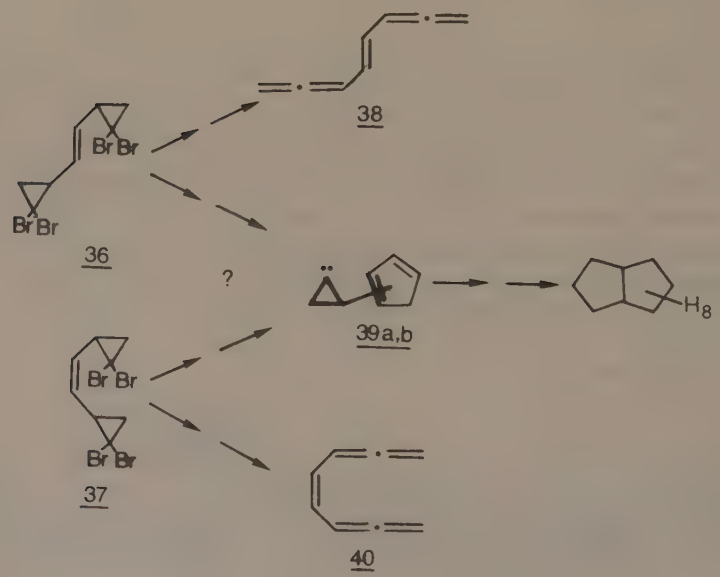


d) Bei den für die Zersetzung benötigten hohen Temperaturen (260°C) findet nahezu ausschließlich die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zum Vinylallen (6) statt [30].

Im zweiten Teil der Arbeit ist geplant, das Synthesepotential der Carben-Carben-Umlagerungen hinsichtlich des Aufbaus von Cyclopentanringen bei tiefen Temperaturen zu erweitern. Durch neuartige konsekutive Carben-Carben-Umlagerungen sollte man zu anellierten, ungesättigten Cyclopentanstrukturen gelangen.

Als Modellsubstrate sollen die bifunktionellen Carbenvorläufer trans- und cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) und (37) dienen, die durch zweifache Dibromcarbenaddition an 1,3,5-Hexatrien synthetisch leicht zugänglich sind.

Schema 17:



Die Umsetzung von 36 und 37 mit einem Moläquivalent Methyllithium sollte eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoff - und nachfolgender 1,2-Wasserstoffverschiebung einleiten. Die Einwirkung eines zweiten Moläquivalents Methyllithium dürfte die Freisetzung von 39 zur Folge haben, das

wiederum ein Vinylcyclopropyliden-System enthält. Eine erneute Carben-Carben-Umlagerung sollte schließlich zu einem Dihydropentalen führen.

Neben Carben-Carben-Umlagerungen sind auch sukzessive Cyclopropyliden-Allen-Umlagerungen zu erwarten. Die hierfür als Produkte zu formulierenden Bisallene 38 und 40 stellen interessante, hochungesättigte Verbindungen dar.

Die Gegenüberstellung der Produkte aus der Reaktion von trans- und cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) und (37) soll zudem die Frage beantworten, ob auch hier ein analoges regiospezifisches Verhalten zu beobachten ist wie bei der Umsetzung von trans- und cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) und (18) mit Methyllithium.

3. Durchführung und Diskussion der Resultate

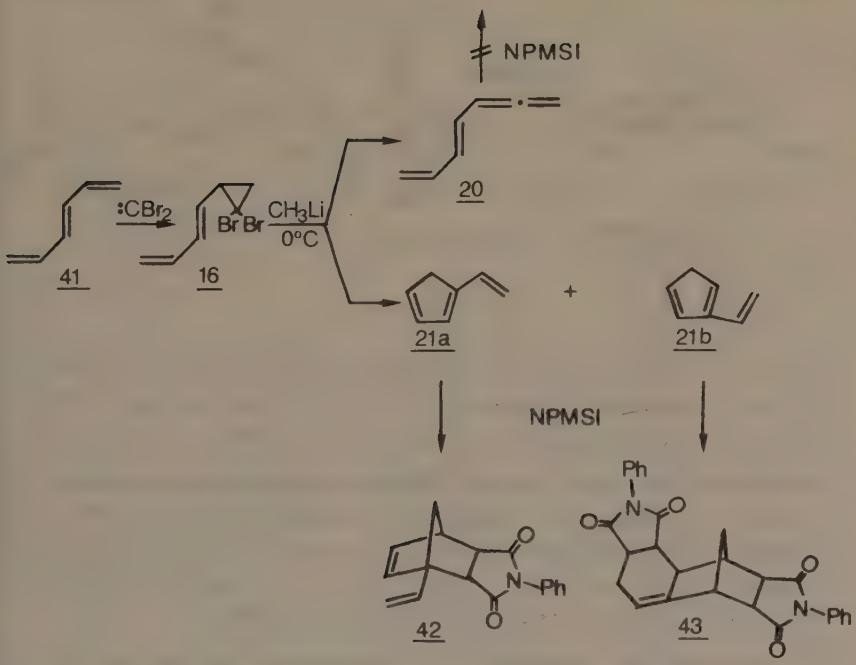
3.1. Erzeugung und Reaktionen des trans-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (17)

3.1.1. Ausgangsbasis der Untersuchungen

Wir hatten gezeigt [26], daß trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16), das durch Dibromcarbenaddition an trans-1,3,5-Hexatrien (41) in 42proz. Ausbeute dargestellt werden konnte [34], bei der Umsetzung mit 1,5 Moläquivalenten Methyllithium in Ether bei 0°C als Hauptprodukte trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) und 1- und 2-Vinylcyclopentadien (21a, 21b) lieferte (Ausbeute: 25%, rel. Anteil von 20: 46%, von 21a, 21b: 47%). Daneben entstanden noch zu 5-6% vier höhersiedende Komponenten, für die die Strukturen des jeweils als Diastereomerenpaar vorliegenden 1-Brom-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropans und 1-Brom-1-methyl-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropans angenommen wurden.

Die leicht zur Polymerisation neigenden Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) wurden anhand ihrer kristallinen Diels-Alder-Addukte charakterisiert. Bei der Umsetzung des Rohproduktgemisches mit N-Phenylmaleinsäureimid (NPMSI) bildete 1-Vinylcyclopentadien (21a) das 1:1-Addukt 42 und 2-Vinylcyclopentadien (21b) das 2:1-Addukt 43 [26a]. Das konjugierte Allen 20 ging unter den angewendeten Bedingungen keine Reaktion mit dem Abfangreagens ein [35].

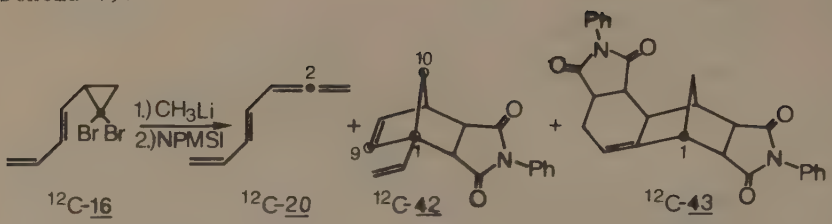
Schema 18:



3.1.2. Reaktion von ^{12}C-markiertem trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-16) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit NPMSI

trans-1,3,5-Hexatrien (41) wurde mit ^{12}C-Deuterobromoform, das aus käuflichem ^{12}C-Deuterochloroform (^{12}C-Isotopenreinheit > 99.95%) durch Reaktion mit Ethylbromid und Aluminiumtrichlorid dargestellt worden war [36], zu trans-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-16) umgesetzt. ^{12}C-16 ergab nach der Reaktion mit Methyllithium bei -40°C und anschließender Zugabe von NPMSI zur Produktlösung ein Rohgemisch, aus dem zunächst durch Vakuumkondensation trans-[2-^{12}C]-1,2,4,6-Heptatetraen (^{12}C-20) abgetrennt wurde. Die kristallinen Vinylcyclopentadienaddukte ^{12}C-42 und ^{12}C-43 wurden säulenchromatographisch isoliert.

Schema 19:



^{12}C-16 ^{12}C-20 ^{12}C-42 ^{12}C-43

● = vollständige ^{12}C-Markierung
◐ = partielle

Die drei Produkte wurden ^{13}C-NMR-spektroskopisch vermessen. Zu Vergleichszwecken wurden die ^{13}C-NMR-Spektren der unmarkierten Verbindungen 20, 42 und 43 aufgenommen.

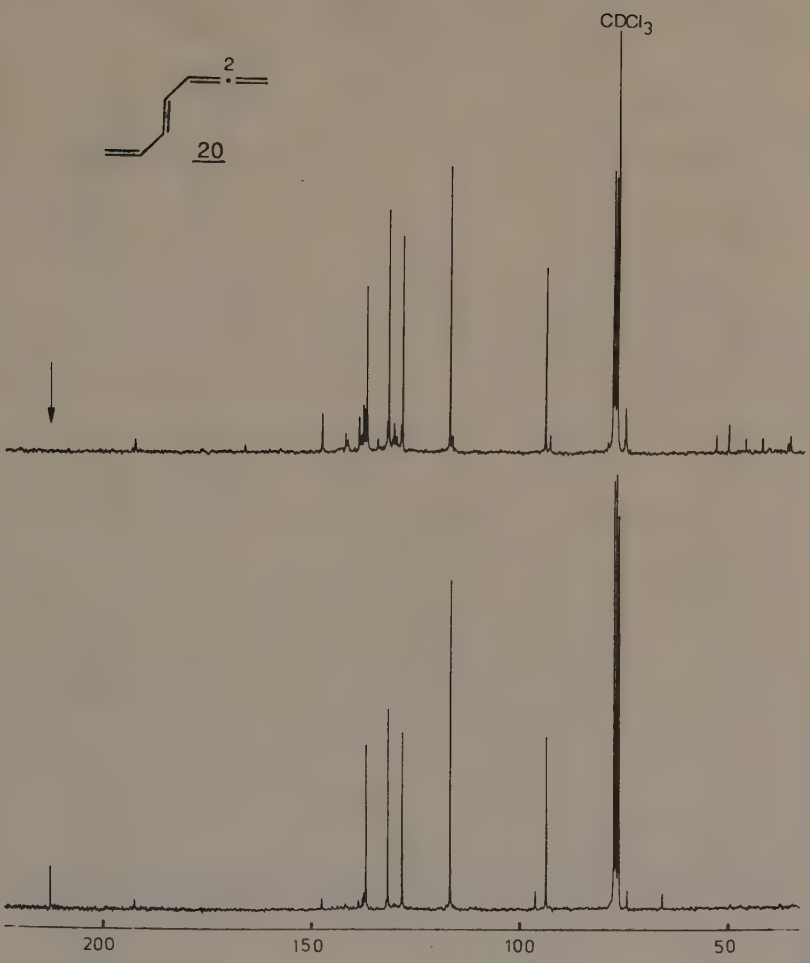
Das Signal bei 212.8 ppm im Spektrum von 20, das dem zentralen Allenkohlenstoffatom C-2 zuzuordnen ist (im "off-resonance"-Spektrum tritt es als einziges als Singulett auf), fehlte im Spektrum von ^{12}C-20 (s. Abb. 1). Das Allen 20 ist demnach in der genannten Position ^{12}C-markiert.

Die Analyse der komplexen ^{13}C-NMR-Spektren von 42 und 43 wurde durch Heranziehen von Modellsubstanzen wie 2-Methylennorbornan (44) [37] und das zu diesem Zweck synthetisierte NPMSI-Addukt des Cyclopentadiens 45 erleichtert (s. Tab. 1).

Im Spektrum des ausgehend von ^{12}C-16 gebildeten Adduktes ^{12}C-42 waren alle Signale, die bei dieser Verbindung mit natürlicher Isotopenverteilung auftraten, ebenfalls registriert. Dieser Befund machte einen quantitativen Vergleich der einzelnen Signalintensitäten notwendig.

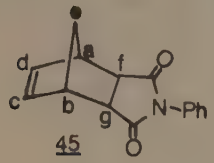
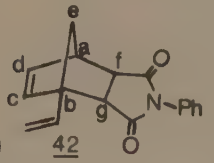
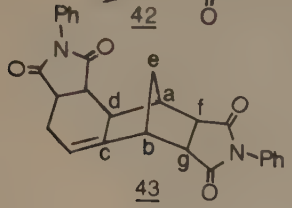
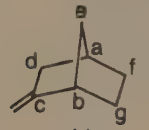
In der ^{13}C-NMR-Spektroskopie sind die Signalintensitäten auf Grund der unterschiedlichen Relaxationszeiten meistens nicht der Anzahl der absorbierenden ^{13}C-Kerne proportional [38]. Ein Vergleich des Spektrums einer Verbindung mit natürlicher Isotopenverteilung mit dem der entsprechenden ^{12}C-markierten Substanz ist daher nur über die relativen Intensitätswerte möglich. Dabei ist allerdings darauf zu achten,

Abb. 1:



^{13}C-NMR-Spektrum (62.9 MHz, $CDCl_3$) von ^{12}C-markiertem (oben) und unmarkiertem (unten) 20

Tab. 1: Ausgewählte δ-Werte aus den ^{13}C-NMR-Spektren von 42, 43, 44 und 45 *

	Lösungsmittel	a	b	c	d	e	f	g	Ref.
 45	$CDCl_3$	(45.3)d (45.6)	(45.3)d (45.6)	134.5 d	134.5 d	52.1 t	(45.6)d (45.3)	(45.6)d (45.3)	d.A.
 42	$CDCl_3$	(45.4)d (47.7) (49.7)	60.7 s	(136.5)d (136.9) (134.5)	(134.5)d (136.5) (136.9)	56.6 t	(47.7)d (49.7) (45.4)	(49.7)d (47.7) (45.4)	d.A.
 43	CD_2Cl_2	(40.2)d (38.9)	44.9 d	144.3 s	(38.9)d (40.2)	43.3 t	(48.7)d (48.9)	(48.9)d (48.7)	d.A.
 44	$CDCl_3$	36.7 d	45.3 d	154.0 s	(38.1)t (38.9)	(38.9)t (38.1)	(28.6)t (29.6)	(29.6)t (28.6)	37)

* Alle Werte in ppm. Bei nicht eindeutigen Zuordnungen sind die in Frage kommenden Signallagen in Klammern angegeben.

daß die Geräteparameter und Aufnahmebedingungen in beiden Fällen identisch sind, da die relativen Intensitäten stark von den jeweils gewählten Meßbedingungen abhängen können [38a] e).

Für die Bestimmung der relativen Intensitäten bezieht man sich auf ein Signal, dessen Intensität gleich 1 gesetzt wird. In unserem Fall wurden jeweils mehrere "Bezugssignale" gewählt, um zu vermeiden, daß gerade das Signal als "interner Standard" diente, das einen Teil der ^{12}C-Markierung trug.

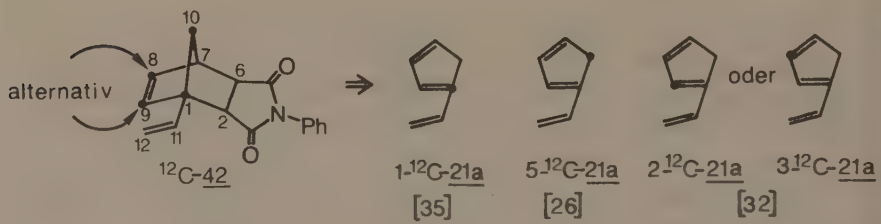
Eine befriedigende Übereinstimmung dieser Werte für die sich entsprechenden Signale im Spektrum von 42 und ^{12}C-42 war bis auf drei Ausnahmen gegeben (s. letzte Spalte in Tab. 8, S.119): Für das Signal bei 56.6 ppm, das als Triplett im "off-resonance"-Spektrum dem Brückenkohlenstoffatom C-10 zuzuordnen ist, ergab sich im Spektrum von ^{12}C-42 eine Intensitätsabnahme auf 74% (Standardabweichung s = 5%) des für die unmarkierte Verbindung bestimmten Wertes. Das Signal bei 60.7 ppm, ein Singulett im "off-resonance"-Spektrum und damit den quarternären Kohlenstoff C-1 repräsentierend, hatte im Spektrum von ^{12}C-42 nur noch 65% seiner Intensität. Der Peak bei 136.9 ppm war in seiner Intensität auf 68% abgesunken. Das zuletzt genannte Signal, das als Dublett im "off-resonance"-Spektrum erscheint, ist einem

---

e) Insbesondere der Pulswinkel (PW) hat einen entscheidenden Einfluß auf das Verhältnis der Signalintensitäten im ^{13}C-NMR-Spektrum: Je kürzer er ist, desto geringer sind die Unterschiede in den Relaxationszeiten der verschiedenen Kerne, d. h. desto mehr gleichen sich die relativen Intensitäten der Signale in einem Spektrum an [38a]. Dieser Effekt konnte im Fall von 42 und ^{12}C-42 dadurch demonstriert werden, daß die ^{13}C-NMR-Spektren sowohl mit PW = 8 µs als auch mit PW = 5 µs gemessen wurden. In den im folgenden ausgewerteten Spektren gilt immer PW = 5 µs. Außerdem lagen ähnliche Probenkonzentrationen in den zu vergleichenden Spektren vor.

der beiden olefinischen Kohlenstoffatome C-8 oder C-9 zuzuordnen. C-11, ebenfalls ein olefinisches Kohlenstoffatom, das mit einem Wasserstoffatom substituiert ist, kommt für die Zuordnung eines intensitätsreduzierten Signals nicht in Frage, da von vornherein auszuschließen ist, daß einer der Kohlenstoffe der Vinylgruppe in 42 ^{12}C-markiert ist [f].

Schema 20:



Da jede abgefangene 1-Vinylcyclopentadien-Spezies nur ein ^{12}C-markiertes Kohlenstoffatom enthalten kann, läßt sich aus der gefundenen Markierungsverteilung folgern, daß drei unterschiedlich ^{12}C-markierte 1-Vinylcyclopentadiene Anlaß zu dem Abfangaddukt ^{12}C-42 gaben. ^{12}C-42 ist in den erwähnten Positionen zu je 26%, 35% und 32% (s = 5%) ^{12}C-markiert (Summe: 93%, über den Verbleib der restlichen 7% der ^{12}C-Markierung kann keine Aussage gemacht werden). Demnach lagen die markierten 1-Vinylcyclopentadiene 1-^{12}C-21a, 5-^{12}C-21a und 2-^{12}C-21a bzw. 3-^{12}C-21a vor der Diels-Alder-Reaktion mit NPMSI in ungefähr vergleichbarem Verhältnis vor.

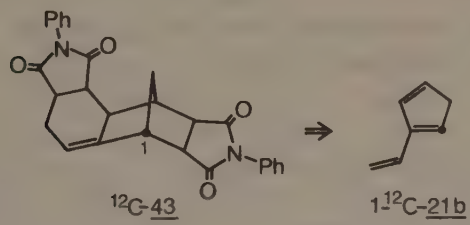
---

f) C-11 ist wahrscheinlich dem Signal bei 136.5 ppm zuzuordnen, denn bei einer Änderung des Pulswinkels von 5 µs auf 8 µs für das Spektrum von 42 nimmt seine relative Intensität im Gegensatz zu dem der olefinischen Signale bei 134.4 ppm und 136.9 ppm signifikant ab. Das läßt sich durch die unterschiedlichen Relaxationszeiten von C-8 und C-9 einerseits und C-11 andererseits begründen [39].

Eine analoge Auswertung der ^{13}C-NMR-Spektren von 43 und ^{12}C-43 ergab, daß das Signal bei 44.9 ppm, das C-1 zugeordnet wurde (s. Tab. 1, S. 20) [g], im Spektrum von ^{12}C-43 um 83% (Standardabweichung s = 8%) in seiner Intensität gegenüber dem Spektrum von 43 abgenommen hatte. Über den Verbleib der fehlenden 17% der ^{12}C-Markierung kann wiederum keine Aussage gemacht werden, da keine signifikante Reduzierung der relativen Intensität eines anderen Signals im Spektrum von ^{12}C-43 festgestellt werden kann.

Aus der Lage der Markierung in ^{12}C-43 läßt sich rückschließen, daß nur das in C-1 markierte 2-Vinylcyclopentadien (1-^{12}C-21b) die zweifache Diels-Alder-Reaktion einging.

Schema 21:



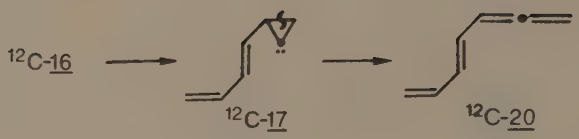
^{12}C-43 → 1-^{12}C-21b

Die Bildung von trans-[2-^{12}C]-1,2,4,6-Heptatetraen (^{12}C-20) bei der Reaktion von ^{12}C-16 mit Methyllithium bestätigt, daß die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung unter Bruch der dem Carbenkohlenstoff gegenüberliegenden Dreiringbindung in ^{12}C-17 abläuft und dieser zum zentralen Allenkohlenstoffatom wird [2].

---

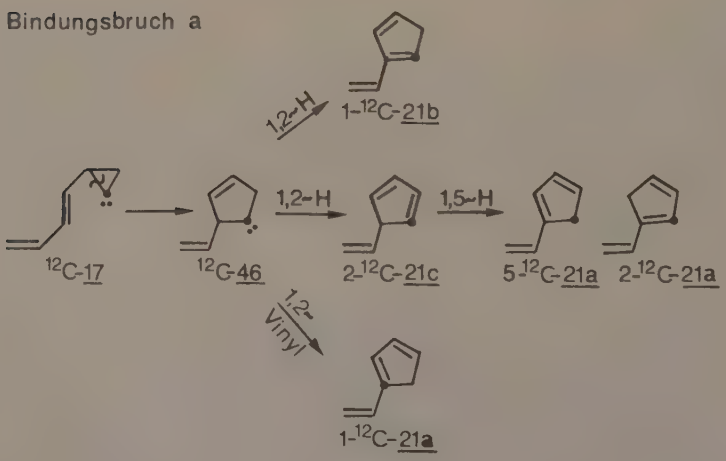
g) Das Signal wird durch "off-resonance"-Entkopplung als Dublett charakterisiert. Das "off-resonance"-Spektrum von 43 weist vier weitere Dubletts bei 38.9, 40.2, 48.7 und 48.9 ppm auf. Die Zuordnung des Kohlenstoffs C-1 erfolgte auf Grund der guten Übereinstimmung mit der Resonanzlage des entsprechenden Kohlenstoffatoms im 2-Methylennorbornan (44) (δ_{C-1} = 45.3 ppm).

Schema 22:

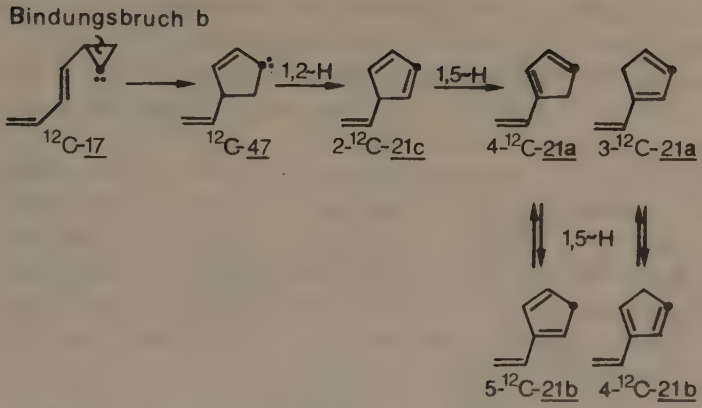


Zur Klärung des Mechanismus der Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung in 17 (s. Schema 12, S. 10) muß überprüft werden, ob die ^{12}C-markierten 1- und 2-Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) aus 2-Vinylcyclopent-3-en-1-yliden (46) (entsprechend Bindungsbruch a) oder aus 4-Vinylcyclopent-2-en-1-yliden (47) (entsprechend Bindungsbruch b) resultieren. Mit Hilfe der für ^{12}C-21a und ^{12}C-21b bestimmten Markierungslage kann zwischen den beiden Alternativen entschieden werden (s. Schema 23, 24).

Schema 23:



Schema 24:



Das bei Bindungsbruch b (Schema 24) entstehende umgelagerte Carben 47 kann sich durch 1,2-Wasserstoffverschiebung nur zu 5-Vinylcyclopentadien (21c) stabilisieren. Allen aus 2-^{12}C-21c durch 1,5-Wasserstoffverschiebung hervorgehenden Isomeren ist notwendigerweise ein zum markierten Kohlenstoffatom β-ständiger Vinylsubstituent gemeinsam. Danach ergibt sich für 1-Vinylcyclopentadien (^{12}C-21a) eine jeweils 50proz. ^{12}C-Markierung in C-3 und C-4. Für 2-Vinylcyclopentadien (^{12}C-21b) folgt die gleiche prozentuale Verteilung in C-4 und C-5. Da diese Markierungsverteilung experimentell nicht gefunden wurde [h], kann Mechanismus b, d. h. die Carben-Carben-Umlagerung mit Öffnung der gegenüberliegenden Dreiringbindung, für 17 ausgeschlossen werden.

---

h) Das Vorliegen von 3-^{12}C-21a ist zwar auf Grund der Markierungsverteilung in ^{12}C-42 nicht a priori auszuschließen (s. Schema 20), jedoch das Vorliegen von 4-^{12}C-21a. Da 3-^{12}C-21a und 4-^{12}C-21a nach Mechanismus b aber in gleichem Maße gebildet werden müßten (s. Schema 24), ist - wie später gezeigt wird - die dritte Markierungsposition in ^{12}C-21a C-2 (und nicht C-3) zuzuordnen.

Der dem Mechanismus a zugrundeliegende Bindungsbruch (Schema 23) führt zum 2-Vinylcyclopent-3-en-1-yliden (46), für das drei Reaktionsmöglichkeiten zur Valenzabsättigung zu diskutieren sind. Die 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffatoms ergibt direkt 2-Vinylcyclopentadien (21b), das in C-1 ^{12}C-markiert ist, was mit der experimentell gefundenen Lage der Markierung in ^{12}C-43 übereinstimmt (s. Schema 21). Die 1,2-Verschiebung eines der beiden sekundären Wasserstoffatome in 46 liefert 5-Vinylcyclopentadien (21c) mit der ^{12}C-Markierung in C-1, d. h. in α-Stellung zum Vinylsubstituenten. In den daraus durch jeweils einmalige 1,5-Wasserstoffverschiebung erhaltenen 1-Vinylcyclopentadienen (^{12}C-21a) befindet sich die ^{12}C-Markierung jeweils zur Hälfte in C-2 und C-5.

Da 26% 5-^{12}C-21a mit NPMSI abgefangen worden sind (s. Schema 20) und 5-^{12}C-21a nur in Kombination mit 2-^{12}C-21a entstehen kann (s. Schema 23), läßt sich nun die Entscheidung zwischen den Alternativen 2- und 3-^{12}C-21a (s. Schema 20) zugunsten der erstgenannten treffen. Damit ist auch die Zuordnung des Signals bei 136.9 ppm im Spektrum von 42 bzw. ^{12}C-42 zu C-9 möglich (s. h), S. 25).

Der Unterschied in den berechneten Anteilen von 5-^{12}C-21a und 2-^{12}C-21a (26% bzw. 32%), die im Reaktionsgemisch gleich häufig vorgelegen haben müssen, liegt im Rahmen des Fehlerbereichs.

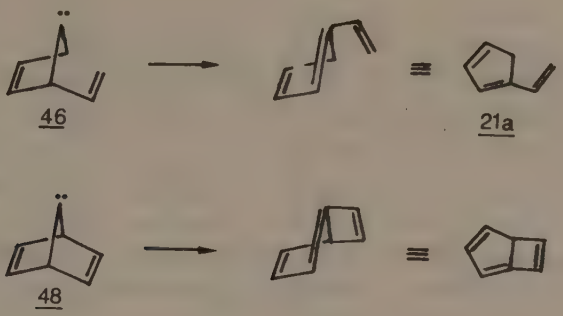
Der Befund, daß 35% der abgefangenen 1-Vinylcyclopentadiene in C-1 ^{12}C-markiert sind (s. Schema 20), ist nicht über Wasserstoffverschiebungen , sondern nur über eine 1,2-Vinylverschiebung in 46 zu erklären [i].

---

i) Eine 1,5-Vinylverschiebung ausgehend von 5-Vinylcyclopentadien (21c) ist prinzipiell auch denkbar, jedoch kann sie hier (25°C) nicht mit der viel leichter ablaufenden 1,5-Wasserstoffverschiebung konkurrieren [40].

Diese für monocyclische Carbene ungewöhnliche Stabilisierungsweise wird im Fall von 46 verständlich, wenn man das Carben als ein partiell geöffnetes 7-Norbornadienyliden (48) auffaßt. 48 [41a] gehört zur Gruppe der "foiled methylenes" [41b], die sich vorzugsweise intramolekular durch 1,2-Vinylverschiebung stabilisieren.

Schema 25:



Durch ^{12}C-Markierung der Diels-Alder-Addukte 42 und 43 konnte gezeigt werden, daß im trans-2-(1,3-Butadienyl)-cyclopropyliden (17) die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung zu 2-Vinylcyclopent-3-en-1-yliden (46) führt. Aus 46 gehen einerseits durch 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffatoms 2-Vinylcyclopentadien (21b) und andererseits durch 1,2-Verschiebung eines sekundären Wasserstoffatoms sowie durch 1,2-Vinylverschiebung 1-Vinylcyclopentadien (21a) hervor [(5-^{12}C-21a+2-^{12}C-21a) : 1-^{12}C-21a = ca. 2 : 1].

Eine quantitative Aussage über das Verhältnis der 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffatoms in 46, die 2-Vinylcyclopentadien ergibt, zu den beiden zu 1-Vinylcyclopentadien führenden Stabilisierungsprozessen ist nicht möglich; man kann nicht davon ausgehen, daß das Verhältnis von isoliertem 42 und 43 bzw. ^{12}C-42 und ^{12}C-43 (ca. 5 : 1) dem ursprünglichen Verhältnis von 1- und 2-Vinylcyclopentadien (21a, 21b) entspricht.

3.1.3. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) mit Methyllithium

Das Verhältnis von Vinylcyclopropyliden-3-Cyclopentenyliden- und Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung ist temperaturabhängig [30].

Nach Giese [31] wird in Konkurrenzreaktionen 1. Ordnung das Produktverhältnis c_1/c_2 durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 festgelegt und ist damit ein Maß für die Selektivität der reagierenden Spezies. Die Temperaturabhängigkeit wird dann durch folgende Freie-Energie-Beziehung wiedergegeben:

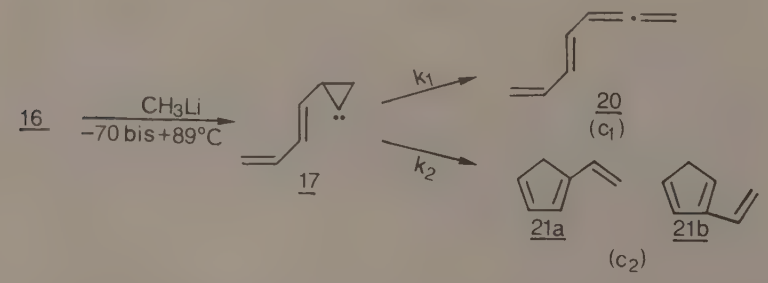
$$(I) \qquad \ln \frac{c_1}{c_2} = \ln \frac{k_1}{k_2} = - \frac{\Delta\Delta H^{\ddagger}_{1,2}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta\Delta S^{\ddagger}_{1,2}}{R}$$

Trägt man $\ln c_1/c_2$, wobei c_1 und c_2 die Produktanteile der konkurrierenden Reaktionen bedeuten, gegen 1/T auf, so erhält man gemäß Gleichung (I) aus den Geradenparametern die Differenzen der Aktivierungsenthalpien und -entropien. Die Temperatur, bei der beide Prozesse in gleichem Ausmaß ablaufen, die sog. isokinetische Temperatur β , kann nach der Bedingung $\ln c_1/c_2 = 0$ durch Gleichung (II) ermittelt werden:

$$(II) \qquad \beta = \frac{\Delta\Delta H^{\ddagger}_{1,2}}{\Delta\Delta S^{\ddagger}_{1,2}}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) mit Methyllithium wurde im Bereich von -70°C bis +89°C untersucht.

Schema 26:



Die relativen Produktanteile der Kohlenwasserstoffe trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) und 1- und 2-Vinylcyclopentadien (21a, 21b) waren bereits durch Umsetzung von 16 in etherischer Lösung bei -70, -50, -40, -20 und 0°C bestimmt worden [26a] (s. Tab. 2). Im Temperaturbereich von 50 - 89°C wurde die Reaktion in heterogener Phase im sog. "Methyllithium-Rohr" [30] durchgeführt. Dabei wurde, wie im experimentellen Teil näher beschrieben ist, das Substrat im Vakuum verdampft und mit dem an Glasringen adsorbierten, d. h. kristallisierten, Methyllithium zur Reaktion gebracht. Die gasförmig anfallenden Reaktionsprodukte wurden kondensiert und analysiert. Als obere Grenze der Reaktionstemperatur gilt ca. 200°C, da dann Zersetzungsprozesse des adsorbierten Methyllithiums eintreten. Nach unten ist die Reaktionstemperatur durch die Temperatur begrenzt, die für eine Verdampfung des Substrates notwendig ist. Es wurden die relativen Anteile von 20 und 21a, 21b bei 50, 72 und 89°C bestimmt (s. Tab. 2).

Tab. 2: Temperaturabhängigkeit der Bildung von 20 (c_1) und 21a, 21b (c_2)

Methode*	T [°C]	$1/T \cdot 10^3$ [K^{-1}]	rel. Anteile (%) c_1	c_2	ln c_1/c_2
I	-70	4.93	21	71	-1.22
I	-50	4.48	26	68	-0.96
I	-40	4.29	32	57	-0.58
I	-20	3.95	42	51	-0.19
I	0	3.66	47	46	0.02
II	50	3.09	64	31	0.72
II	72	2.90	69	25	1.02
II	89	2.76	67	27	0.91

* Methode I : Reaktion in Lösung
II: Reaktion im "Meli-Rohr"

Für die Funktion $\ln c_1/c_2 = f(1/T)$ wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Ausgleichsgerade rechnerisch bestimmt (Korrelationskoeffizient r = -0.9933).

Nach Gleichung (I) ergibt sich aus der Steigung und aus dem Ordinatenabschnitt:

$$\Delta\Delta H^{\ddagger}_{1,2} = 2.1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta\Delta S^{\ddagger}_{1,2} = 7.9 \text{ cal/mol K}$$

und gemäß Gleichung (II) die isokinetische Temperatur $\beta \simeq -4^{\circ}C$.

Tab. 2 zeigt, daß bei der Reaktion von 16 mit Methyllithium die beobachtete Temperaturabhängigkeit in die gleiche Richtung geht wie bei der Umsetzung von 1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan (1) (s. S. 11): Bei tiefen Temperaturen überwiegt die Carben-Carben-Umlagerung mit Bildung der Vinylcyclopentadiene (21a, 21b), bei höheren Temperaturen entsteht vorwiegend das Allen 20. Im Bereich um 0°C laufen beide Reaktionswege in gleichem Verhältnis ab. Damit liegt hier die isokinetische Temperatur β etwas niedriger als im Falle der Reaktion von 1, wo β ca.+30°C beträgt [30].

Die Größe der Unterschiede in den Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta H^{\ddagger}_{1,2}$ und den Aktivierungsentropien $\Delta\Delta S^{\ddagger}_{1,2}$ sind denen vergleichbar, die für das Stammsystem 1 bestimmt wurden. ($\Delta\Delta H^{\ddagger}_{1,2}$ = 1.6 kcal/mol, $\Delta\Delta S^{\ddagger}_{1,2}$ = 5.3 cal/mol·K [30]). Damit gilt auch für trans-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17), daß sich die Aktivierungsenthalpien der konkurrierenden Carben-Carben- und der Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung nur wenig voneinander unterscheiden.

Der positive Wert $\Delta\Delta S^{\ddagger}_{1,2}$ besagt, daß die Aktivierungsentropie für die Carben-Carben-Umlagerung ($\Delta S^{\ddagger}_2$) kleiner ist als für die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung ($\Delta S^{\ddagger}_1$) [j]. Das wird durch die höheren sterischen Anforderungen, d. h. den hö-

---

j) Die elektrocyclische Cyclobuten-Butadien-Ringöffnung benötigt fast keine Aktivierungsentropie [42].

heren "Ordnungsgrad", im Übergangszustand der Carben-Carben-Umlagerung im Vergleich zum Übergangszustand der Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung plausibel.

3.1.4. Reaktion von trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) mit Methyllithium unter veränderten Reaktionsbedingungen

Bei der Umsetzung von 16 wurden bisher entweder aus Lithiumgranulat und Methylbromid selbst hergestellte [43] oder käufliche etherische Lösungen von Methyllithium (E. Merck, Darmstadt) verwendet, die in beträchtlichen Mengen Lithiumhalogenid enthielten. Führte man die Reaktion mit speziellem halogenidfreiem Methyllithium (Lösung in Ether, Halogenidgehalt < 0.5%, Ventron GmbH, Karlsruhe) durch, so zeigte sich keine signifikante Änderung des Produktverhältnisses 20 : 21a, 21b (s. Tab. 3). Das gleiche gilt für den Zusatz des Kronenethers 12-Krone-4 und von Tetramethylethylendiamin (TMEDA), wobei jeweils das halogenidhaltige Methyllithium eingesetzt wurde (s. Tab. 3).

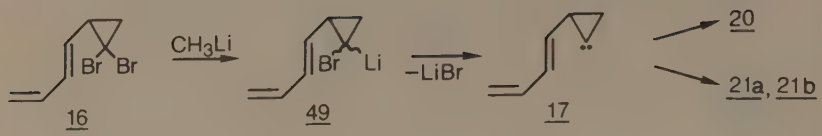
Tab. 3:

Reaktionsbedingungen*	Produktverhältnis 20 : 21a, 21b	abs. Ausbeute
LiX-haltiges MeLi	49 : 51	25%
LiX-freies MeLi	49 : 51	nicht bestimmt
LiX-haltiges MeLi + 12-Krone-4	47 : 53	25%
LiX-haltiges MeLi + TMEDA	47 : 53	23%

* Alle Reaktionen wurden bei 0°C in Ether durchgeführt.

Mit dem Zusatz von 12-Krone-4 und TMEDA sollte die Frage beantwortet werden, inwiefern sich eine Komplexierung der vorhandenen Lithiumionen auswirkt.

Schema 27:



16 49 17

12-Krone-4 ist auf Grund seiner molekularen Struktur der speziell für den Einschluß von Lithiumionen geeignete makrocyclische Polyether [44]. Wie das Experiment zeigte, hat sein Zusatz jedoch keinen Einfluß auf die produktbestimmenden Schritte (vergl. [45]), die damit für die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung und die Carben-Carben-Umlagerung von einer gemeinsamen Zwischenstufe, dem "freien" Cyclopropyliden 17 - und nicht dem Carbenoid 49 [k]-, ausgehen sollten. Somit ist auch zu verstehen, daß TMEDA [l], das die Lithiumionen nur über zwei Koordinationsstellen komplexiert [46], [47], das Verhältnis 20 : 21a, 21b nicht verändert.

3.1.5. Darstellung und Pyrolyse von 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropan (50)

Die Pyrolyse von 1-Brom-1-trimethylstannylcyclopropanverbindungen bietet die Möglichkeit, "freie" Cyclopropylidene in der Gasphase zu erzeugen [49].

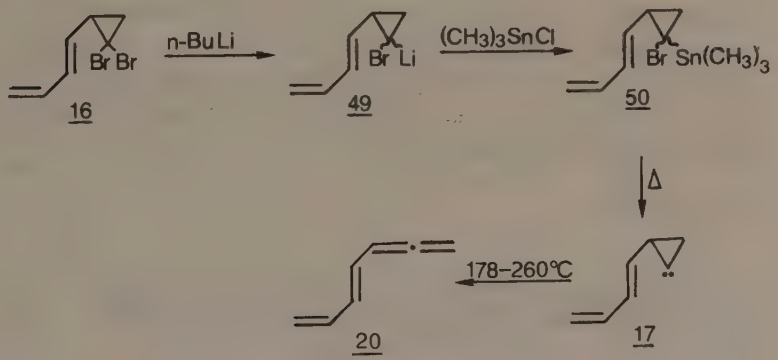
---

k) Seebach konnte in einem interessanten ^{13}C-NMR-Experiment zeigen, daß ein Übergang zwischen Carbenoiden und "freien" Carbenen besteht [48].

l) Denkbar, aber hier nicht beobachtbar, ist folgende Wirkung von TMEDA auf Methyllithium: durch Komplexierung der Lithiumionen des Methyllithiums sollte sich dessen Reaktivität im Halogen-Metall-Austausch 16 → 49 erhöhen (Steigerung der Nucleophilie) [47].

Nach der Vorschrift von Seyferth [49] stellte man aus dem Dibromcarbenaddukt 16 mit Hilfe von n-Butyllithium bei tiefer Temperatur die α-Brom-Lithium-Verbindung 49 her, die dann sofort mit Trimethylzinnchlorid zum 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropan (50) umgesetzt wurde. 50 fiel als Diastereomerenpaar (Verhältnis = 84 : 16) an. Es gelang, das Hauptisomer mittels HPLC abzutrennen und spektroskopisch zu charakterisieren. Eine Aussage über die relative Anordnung der Substituenten am Cyclopropanring konnte nicht gemacht werden.

Schema 28:



50 (beide Diastereomere) wurde unter "Flow"-Bedingungen bei Temperaturen zwischen 178°C und 260°C ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) pyrolysiert, da Vorversuche gezeigt hatten, daß Zersetzungstemperaturen oberhalb von 180°C für eine Reaktion notwendig waren.

Das Produkt bestand im gesamten Temperaturbereich nahezu ausschließlich (93-99% rel.) aus trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20), wobei die Ausbeute mit steigender Temperatur zunahm (max. 49% bei 260°C, s. Tab. 11,S.125). Die Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) waren nicht nachzuweisen, obwohl in einem Parallelversuch demonstriert werden konnte, daß sie unter den Reaktionsbedingungen stabil waren. In Anbetracht der

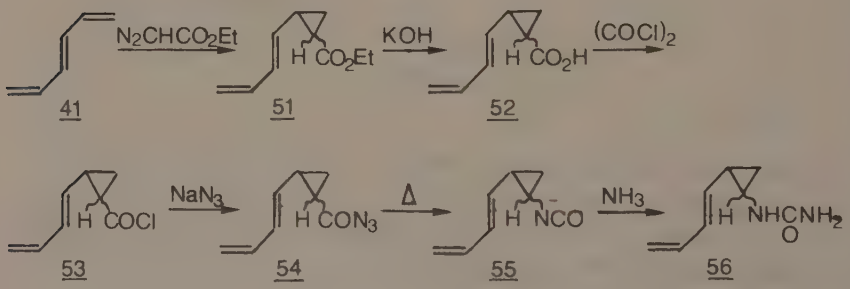
schon diskutierten Temperaturabhängigkeit des Umlagerungsverhaltens von 17 (s. 3.1.3.) ist es nicht erstaunlich, daß das bei den für 50 angewendeten hohen Pyrolysetemperaturen generierte Carben 17 nur noch die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung eingeht.

3.1.6. Darstellung des N-[2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoffs (56) und Versuche zur Synthese und Zersetzung des entsprechenden N-Nitrosoharnstoffs 67

Eine weitere Methode zur Erzeugung von "freien" Cyclopropylidenen ist die basische Zersetzung von N-Nitroso-N-cyclopropylharnstoffen, die über Diazocyclopropane verläuft.

N-[2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoff (56) stellt die Schlüsselverbindung für den Zugang zur Diazovorstufe des trans-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (17) dar. Seine Synthese wird durch die in Schema 29 angegebene Reaktionssequenz aufgezeigt.

Schema 29:

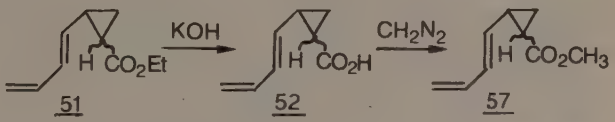


Auf Grund der großen Di- und Polymerisationsfreudigkeit von trans-1,3,5-Hexatrien (41) wurde die kupfersalzkatalysierte Umsetzung mit Ethyldiazoacetat [50) 51)] bei milden Temperaturen (50-55°C) und in Abänderung der Literaturvorschriften für analoge Reaktionen [52) 53)] unter Verwendung eines Lösungsmittels (CCl_4) durchgeführt.

Diese formale Carboethoxycarben-Addition führte in 30proz. Ausbeute zu 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (51) [54]. 51 lag als Diastereomerenpaar (Verhältnis = 57 : 43) vor, das zur spektroskopischen Charakterisierung im analytischen Maßstab gaschromatographisch getrennt werden konnte. Eine basische Isomerisierung des Gemisches 51 zum thermodynamisch stabileren Stereoisomer mit trans-Anordnung der Substituenten am Cyclopropanring [55] war auf Grund der Instabilität des Substrates nicht möglich. Die Verseifung von 51 ergab die kristalline(n) Carbonsäure(n) 52 [53], die leicht zur Polymerisation neigte(n).

Um festzustellen, ob auch in diesem Reaktionsschritt ein Diastereomerengemisch isoliert wurde oder ob durch die Umkristallisation von 52 ein Stereoisomer "verlorenging", wurde 52 mit Diazomethan verestert. Daß für die beiden gebildeten diastereomeren Methylester 57 nahezu das gleiche Verhältnis wie vorher beim Ethylester 51 gefunden wurde, war ein Indiz dafür, daß 52 als Diastereomerenpaar anfiel.

Schema 30:



51 52 57

Diastereomeren-verhältnis:	57:43	54:46 bis 50:50	54:56

Dies konnte anhand des ^{13}C-NMR-Spektrums von 52 bestätigt werden. Es absorbierten die sich jeweils entsprechenden Kohlenstoffkerne der beiden Stereoisomeren mit einem Unterschied in der chemischen Verschiebung von 0.2 bis 1.2 ppm. Das Intensitätsverhältnis der paarweise auftretenden Signale betrug 54 : 46 bis 50 : 50.

52 wurde zur schonenden Chlorierung mit einem Überschuß Oxalylchlorid bei Raumtemperatur behandelt [56]. Mit dem

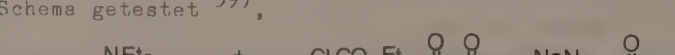
Säurechlorid 53 konnte nun der Curtius-Abbau eingeleitet werden [57] m).

Umsetzung von 53 mit Natriumazid n) in Aceton ergab das Säureazid 54, das auf Grund seiner thermischen Empfindlichkeit nicht isoliert wurde. In Toluol konnte es jedoch ohne weiteres einige Stunden unter Kühlung (-25°C) aufbewahrt werden. Durch Thermolyse dieser Lösung bei 100°C wurde 54 in das Isocyanat 55 umgewandelt. Der Fortgang der Umlagerung wurde dabei IR-spektroskopisch kontrolliert. Sobald die charakteristische Azidbande (N_3-Valenzschwingung bei 2140 cm^{-1}) zugunsten der Isocyanatbande (NCO-Valenzschwingung bei 2280 cm^{-1}) verschwunden war, wurde die Reaktion abgebrochen, da weiteres Erhitzen eine Zersetzung von 55 zur Folge hatte. Durch Einleiten von Ammoniak in die abgekühlte Reaktionslösung erhielt man kristallinen N-[2-(trans-1,3-Butadienyl)-cyclopropyl]harnstoff (56). Die Ausbeute über alle Stufen ausgehend von der Carbonsäure 52 betrug nur 10%. Daneben wurden erhebliche Mengen an Polymermaterial isoliert.

Neben der allgemeinen Instabilität der Verbindungen 51 - 56, die strukturell bedingt sein dürfte (Butadienyl-Untereinheit) und bei allen Schritten der beschriebenen Reaktionssequenz ausbeutevermindernd wirkt, ist eine störende Nebenreaktion wohl in entscheidendem Maße für den unbefriedigenden Zugang zum Harnstoff 56 verantwortlich zu machen. Von den beiden diastereomeren Isocyanaten 55 stellt das Isomer 55a, in dem

---

m) Alternativ wurde die von Weinstock [58] eingeführte Variante der Darstellung des Säureazids 54 gemäß folgendem Schema getestet [59],

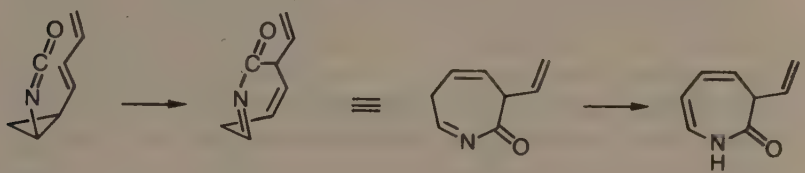


die jedoch hier keine Vorteile hinsichtlich der Ausbeutesteigerung bot.

n) Eine spezielle Vorbehandlung des käuflichen Natriumazids zum Zweck der Oberflächenaktivierung [60] hatte auf den Reaktionsverlauf keinen Einfluß.

der Cyclopropanring durch Butadienyl- und Isocyanogruppe cis-substituiert ist, ein Hetero-Cope-System dar, das unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zu 58 (und schließlich 59) umlagern kann.

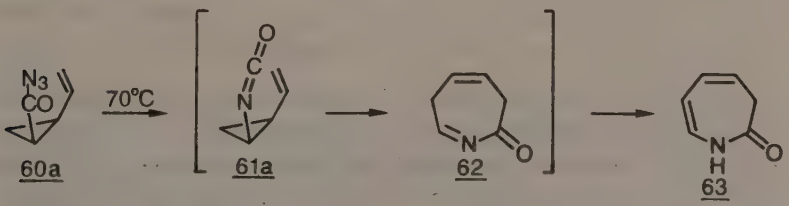
Schema 31:



55a 58 59

Diese Reaktion findet ihr Vorbild in der Valenzisomerisierung des cis-2-Vinylcyclopropylisocyanats (61a), das sich von 55a nur durch das Fehlen der terminalen Vinylgruppe unterscheidet. Bei der Curtius-Umlagerung von cis- und trans-2-Vinylcyclopropancarbonsäureazid (60a, 60b) konnte Vogel nur das trans-Isocyanat 61b in Substanz fassen [61]. Das cis-Isomer 61a hingegen wandelte sich unter den Bildungsbedingungen (70°C) in 1-Azacyclohepta-4,6-dien-2-on (63) um. 63 wurde als Folgeprodukt des Iminoketons 62, das aus 61a durch Cope-Umlagerung entsteht, interpretiert [o].

Schema 32:



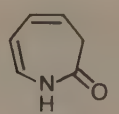
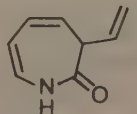
60a 61a 62 63

o) Durch Pyrolyse bei 350°C konnte auch trans-2-Vinylcyclopropylisocyanat (61b) zu 63 isomerisiert werden [61].

Das analoge Endprodukt der Valenzisomerisierung von 55a und anschließender Wasserstoffverschiebung sollte 1-Aza-3-vinyl-cyclohepta-4,6-dien-2-on (59) sein.

Einen Hinweis auf diese unerwünschte Nebenreaktion, wodurch ungefähr die Hälfte des Isocyanats 55 [p] für die Weiterreaktion mit Ammoniak zum Harnstoff 56 verlorengeht, lieferte die präparative dünnschichtchromatographische Auftrennung der nach der Thermolyse des Säureazids 54 erhaltenen Produktlösung. Dabei wurde u. a. eine Fraktion isoliert, deren IR-Spektrum gut mit dem von 63 übereinstimmte und für die deshalb die Struktur 59 vermutet werden kann (s. Tab. 4).

Tab. 4: Ausgewählte IR-Daten von 63 *) und 59 **) (Lösungsmittel: CCl_4)

 63		 59
3420	u. a.	3420
3215		3210
3110		3090
1680		1680
1639		1640
1593		1595
1335		1340

*) s. [61]

**) d. A.

Der Versuch, die thermische Folgereaktion 55a → 59 dadurch zu vermeiden, daß man die Curtius-Umlagerung des Säureazids 54 photolytisch induzierte [62], blieb erfolglos. Die Lösung von 54 wurde mit einer HPK-Lampe (125 W, Philips) sowohl in

---

p) Es ist anzunehmen, daß die beiden Stereoisomeren von 55 in annähernd gleichem Verhältnis vorliegen, s. S. 35.

einer Pyrex- als auch in einer Quarzapparatur bei äußerer Wasserkühlung bestrahlt. Die Lichteinwirkung hatte die Polymerisation des Substrates zur Folge.

Daß die Nitrosierung von 56 mit Schwierigkeiten verbunden ist, war schon von vornherein auf Grund der gleichzeitigen Anwesenheit von Doppelbindungen im Substrat zu erwarten, die ebenfalls einen Angriffspunkt für das elektrophile Nitrosylkation darstellen.

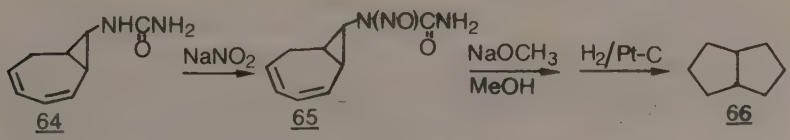
In Schema 34 sind einige Beispiele für die Darstellung von N-Nitrosoharnstoffen mit ungesättigtem Alkylrest aufgeführt.

Für die Nitrosierung von 56 wurde zunächst Distickstofftetroxid als Reagens gewählt [69], jedoch verliefen die Vorversuche negativ.

Für die Verwendung von Natriumnitrit in Eisessig [69], das gegenüber dem niedrig siedenden N_2O_4 den Vorzug der einfacheren Handhabung und der besseren Dosierbarkeit hat, wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge an 56 exo-Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylharnstoff (64) [65] als Testsubstrat gewählt. 64 enthält die cis-konfigurierte Struktur des Harnstoffs 56 als Untereinheit.

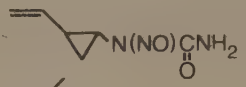
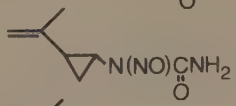
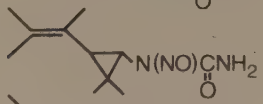
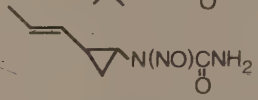
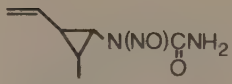
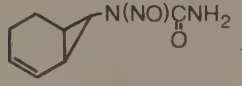
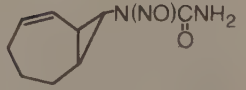
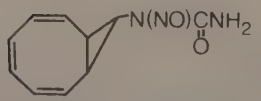
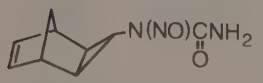
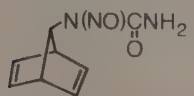
Die Darstellung des Nitrosoharnstoffes 65, die auf dem Wege der Umsetzung mit N_2O_4 beschrieben ist [65], konnte unter Verwendung von $NaNO_2$ reproduziert werden. Das als Öl anfallende 65 wurde sofort in Methanol aufgenommen und mit Natriummethanolat zersetzt. Bei der Hydrierung der Rohproduktlösung entstand cis-Bicyclo[3.3.0]octan (66)(rel. Anteil bez. der entstandenen Kohlenwasserstoffe: > 90%).

Schema 33:



64 65 66

Schema 34:

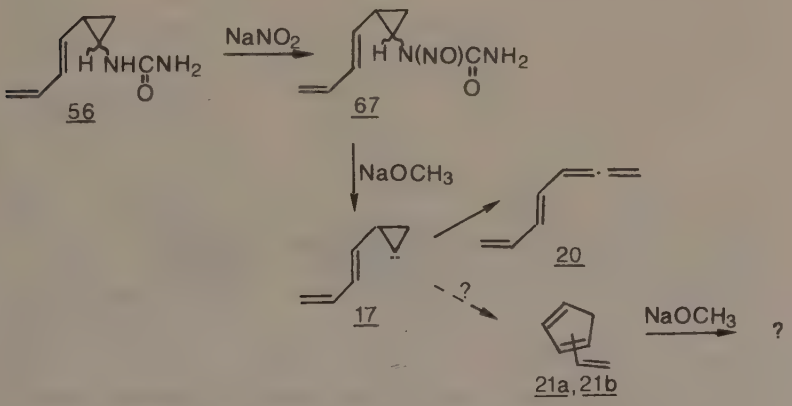
	N-Nitrosoharnstoff	Nitrosierungs-reagens	Ausbeute	Lit.
(a)		N_2O_4	72%	55b)
(b)		N_2O_4	27%	55b)
(c)		N_2O_4	keine Angabe	55b)
(d)		N_2O_4	9%	63)
(e)		N_2O_4	9%	63)
(f)		N_2O_4	41%	55c)
(g)		N_2O_4	71%	55c)
(h)		N_2O_4	66%	64)
(i)		N_2O_4	77%	65)
(j)		N_2O_4	77%	65)
(k)		N_2O_4	62%	66)
(l)		$NaNO_2$	73%	67)
(m)		N_2O_4	47%	68)
(n)		PCBN*	38%	41a)

*PCBN = p-Chlorbenzoylnitrit

Nach diesem Ergebnis erschien Natriumnitrit auch zur Nitrosierung von 56 geeignet [q]. Man erhielt ein rotbraunes, leicht zersetzliches Öl, für das die Struktur des Nitrosoharnstoffs 67 angenommen wurde. Es wurde in Methanol bei -30° und 0°C mit überschüssigem Natriummethanolat behandelt [r]. Die gaschromatographische Analyse der mit Pentan extrahierten Reaktionslösung zeigte, daß trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) entstanden war (rel. Anteil bez. der entstandenen Kohlenwasserstoffe: 50-60%).

Die Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) konnten nicht nachgewiesen werden. Über die eventuelle Bildung von Methylethern kann keine Aussage gemacht werden.

Schema 35:



56 67 20 17 21a,21b

---

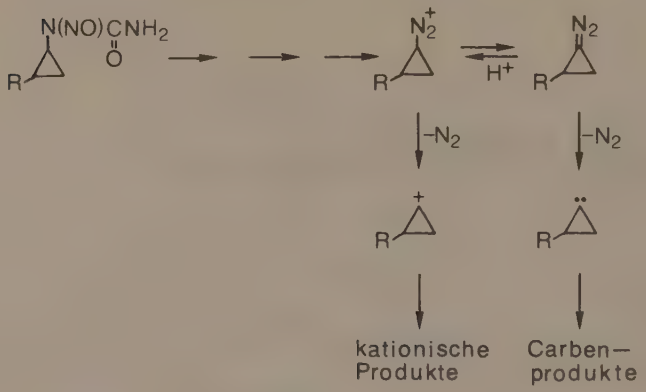
q) Neben N_2O_4 und $NaNO_2$ werden in der Literatur noch Nitrosylchlorid [70] und p-Chlorbenzoylnitrit [41a) 71] als Nitrosierungsreagentien beschrieben.

r) Die Pyrolyse [41) 72a)] von 67 erschien auf Grund der thermischen Instabilität der zu erwartenden Kohlenwasserstoffe als eine ungeeignete Methode.

Das Auftreten von 20 weist darauf hin, daß trans-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17) bei der Reaktion von 67 als Intermediat durchlaufen wurde.

Die basische Zersetzung von Nitrosoharnstoffen mit Alkoholaten in Alkoholen ermöglicht zwar eine schonende Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen [72b) 73)], jedoch führen protische Reaktionsbedingungen zu Diazoniumionen, die kationische Produkte liefern. Mit steigender Alkoholatkonzentration nehmen aber die Produkte, die über die Diazoverbindung aus dem intermediären Carben gebildet werden, zu.

Schema 36:



Die stark basischen Reaktionsbedingungen sind wahrscheinlich für das Fehlen der Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) als Produkte der Umsetzung von 67 verantwortlich zu machen. Anhand einer Vergleichsprobe war festzustellen, daß 21a und 21b bei Behandlung mit Natriummethanolat vollständig zerstört wurden [s)].

---

s) Dieser Befund steht im Gegensatz zum Verhalten von 1- und 2-Ethylcyclopentadien, die sich unter den gleichen Reaktionsbedingungen als stabil erwiesen, wie in einem Vergleichsexperiment demonstriert werden konnte!

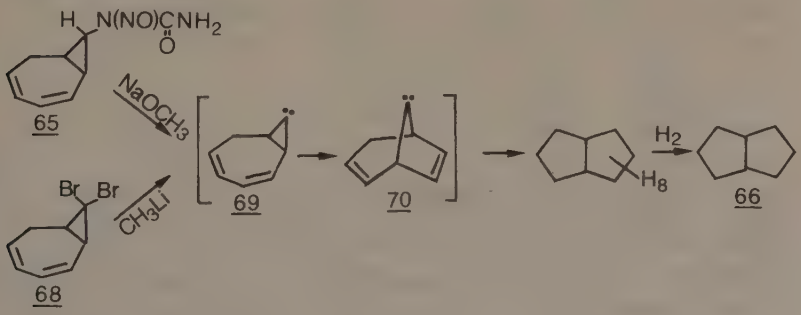
So konnte hier die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung des "freien" Butadienylcyclopropylidens 17, das aus 67 über die Diazozwischenstufe erzeugt wurde, nicht beobachtet werden.

Durch die basische Zersetzung von 65 war dagegen die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung durch das Auftreten von cis-Bicyclo[3.3.0]octan (66) nach Hydrierung des Reaktionsgemisches nachzuweisen.

Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Umsetzung von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (68) mit Methyllithium [74) 75)].

66 ist das Hydrierungsprodukt verschiedener Dihydropentalene [t)], die aus 68 als Endprodukt der Carben-Carben-Umlagerung 69 → 70 gebildet werden (s. ausführliche Diskussion in Abschnitt 3.4.).

Schema 37:



t) Es ist bemerkenswert, daß die Dihydropentalene offensichtlich im Gegensatz zu den Vinylcyclopentadienen von Natriummethanolat nicht zerstört werden.

3.2. Erzeugung und Reaktionen des cis-2-(1,3-Butadienyl)-cyclopropylidens (19)

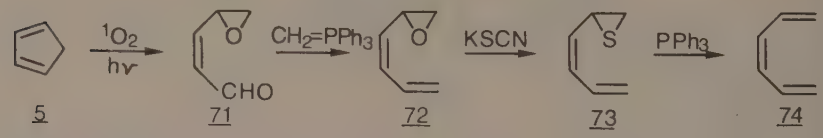
3.2.1. Versuch zur selektiven Synthese von cis-1,3,5-Hexatrien (74)

Die Erzeugung von 19 durch Umsetzung von cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) mit Methyllithium [26] setzt als Ausgangsmaterial isomerenreines cis-1,3,5-Hexatrien (74) voraus.

Bei der Synthese von 1,3,5-Hexatrien nach der Methode von Hwa [76] fielen das cis- und das trans-Isomer 74 und 41 im Verhältnis 30 : 70 an. cis-Hexatrien (74) wurde durch präparative Gaschromatographie vom trans-Isomer 41 abgetrennt.

Vor diesem Hintergrund erschien es angebracht zu testen, inwiefern die Übertragung einer von Schneider [77] zur Synthese von cis-1,3,5-Triensystemen angewendeten Reaktionssequenz die Möglichkeit bot, auf dem in Schema 38 dargestellten Weg selektiv cis-1,3,5-Hexatrien (74) darzustellen und damit den Zugang zum Dibromcarbenaddukt 18 zu erleichtern.

Schema 38:



5 71 72 73 74

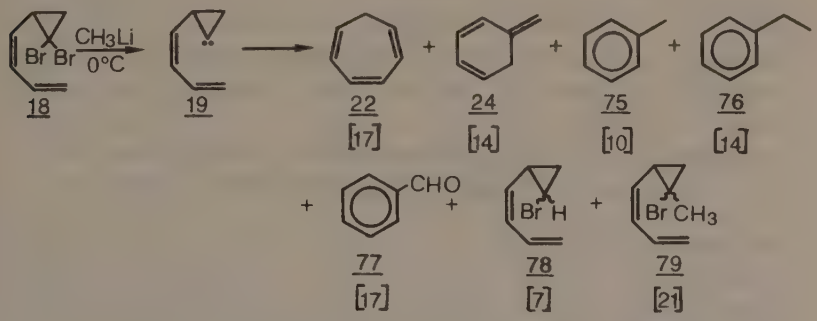
Durch Photooxygenierung von Cyclopentadien (5) mit Singulettsauerstoff konnte in 67proz. Ausbeute cis-4,5-Epoxypent-2-en-1-al (71), das allerdings zu 4% mit dem trans-Isomer verunreinigt war, erhalten werden [78]. Durch Wittig-Reaktion gelangte man zu cis-5,6-Epoxyhexa-1,3-dien (72) (Ausbeute: 34%, cis-trans-Verhältnis = 87 : 4) [79], das mit Hilfe von Kaliumthiocyanat in das instabile Episulfid 73 umgewandelt wurde (Ausbeute: ca. 60%) [80]. Bei der De-

sulfurierung unter Verwendung von Triphenylphosphin [81] entstanden cis- und trans-1,3,5-Hexatrien (74 und 41) im Verhältnis 94 : 6. Da für die Reindarstellung von 74 wiederum eine gaschromatographische Abtrennung erforderlich war (isolierte Ausbeute: 21%), erwies sich - auch unter Berücksichtigung der geringen Gesamtausbeute - diese Alternative zur selektiven Darstellung von 74 gegenüber dem Weg der Synthese des Gemisches von 74 und 41 und der anschließenden Isomerentrennung als nicht überlegen.

3.2.2. Ausgangsbasis der Untersuchungen

Bei der Erzeugung von cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (19) aus 18 wurden von uns die in Schema 39 aufgeführten Produkte identifiziert [26].

Schema 39:



Wie eingangs schon erwähnt (s. S. 8), wurde die Bildung von 1,3,5-Cycloheptatrien (22) über eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffwanderung und nachfolgender 1,2-Wasserstoffverschiebung erklärt. Die zentrale Rolle von 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (24) für das Auftreten von Toluol (75), Ethylbenzol (76)und Benzaldehyd (77) (letzterer als Folgeprodukt des ebenfalls nachgewiesenen Benzylhydroperoxids) konnte durch unabhängige Synthese von 24 und Untersuchung seines reaktiven Verhaltens unter den Reaktionsbedingungen bestätigt werden. Außerdem wurde 24 in Form seines En-Adduktes mit Tetracyanethylen isoliert.

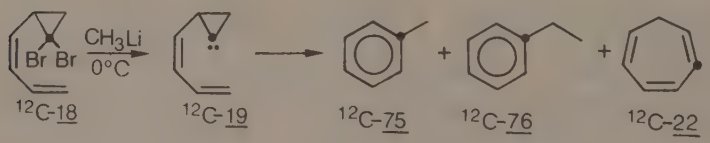
Die Diastereomerenpaare 1-Brom-2-(cis-1,3-butadienyl)cyclopropan (78) und 1-Brom-1-methyl-2-(cis-1,3-butadienyl)cyclopropan (79) wurden als Protonierungs- bzw. Methylierungsprodukt der durch Halogen-Lithium-Austausch aus 18 primär entstehenden organometallischen Zwischenstufe interpretiert.

Der Einsatz einer geeignet markierten cis-2-(1,3-Butadienyl)-cyclopropyliden-Vorstufe sollte es ermöglichen, die für die Bildung der Kohlenwasserstoffprodukte vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen [26] abzusichern bzw. zwischen weiteren in Frage kommenden Alternativen zu unterscheiden.

3.2.3. Reaktion von ^{12}C-markiertem cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-18) mit Methyllithium

In Analogie zur Darstellung von 18 [26] wurde cis-1,3,5-Hexatrien (74) mit ^{12}C-Deuterobromoform (^{12}C > 99.95%) zu cis-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-18) umgesetzt (Ausbeute: 23%). ^{12}C-18 wurde bei 0°C mit 1,5 Moläquivalenten Methyllithium behandelt. Aus dem Reaktionsgemisch trennte man gaschromatographisch die ^{12}C-markierten Produkte Toluol (^{12}C-75), Ethylbenzol (^{12}C-76) und 1,3,5-Cycloheptatrien (^{12}C-22) ab (Gesamtausbeute: 25%).

Schema 40:



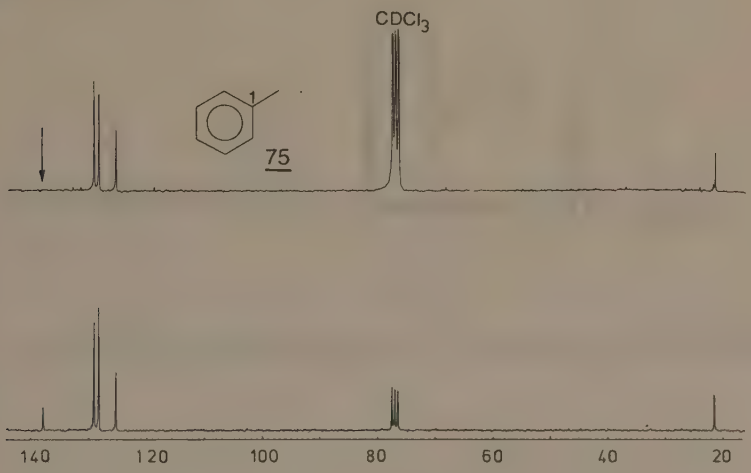
^{12}C-18 ^{12}C-19 ^{12}C-75 ^{12}C-76 ^{12}C-22

Von den drei markierten Kohlenwasserstoffen wurden ^{13}C-NMR-Spektren aufgenommen und die erhaltenen Spektren mit denen der entsprechenden Substanzen mit natürlicher Isotopenverteilung verglichen.

Im Spektrum von ^{12}C-75 waren nur vier Signale registriert. Es fehlte vollständig das Signal, das bei authentischem

Toluol bei 137.7 ppm auftritt und als Singulett im "off-resonance"-Spektrum C-1, dem Ringkohlenstoffatom, das den Methylsubstituenten trägt, zuzuordnen ist.

Abb. 2:

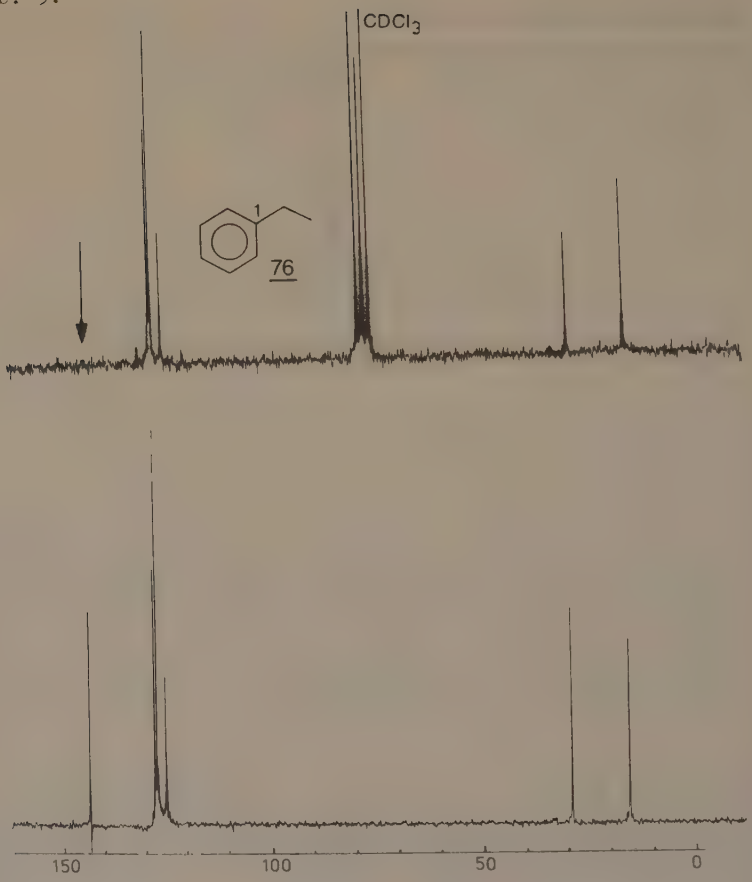


^{13}C-NMR-Spektrum (62.9 MHz, $CDCl_3$) von ^{12}C-markiertem (oben) und unmarkiertem 75 (unten)

Die analoge Position ist auch in ^{12}C-76 markiert. Wiederum fehlte das Signal, das im Spektrum von 76 mit natürlicher Isotopenverteilung bei tiefstem Feld erscheint (144.1 ppm) und auf Grund des "off-resonance"-Spektrums eindeutig C-1 repräsentiert (Abb. 3).

Sowohl bei ^{12}C-75 als auch bei ^{12}C-76 sind demnach im Rahmen der Nachweisgrenze des NMR-Spektrometers jeweils die quarternären Kohlenstoffatome vollständig ^{12}C-markiert (s. Schema 40).

Abb. 3:



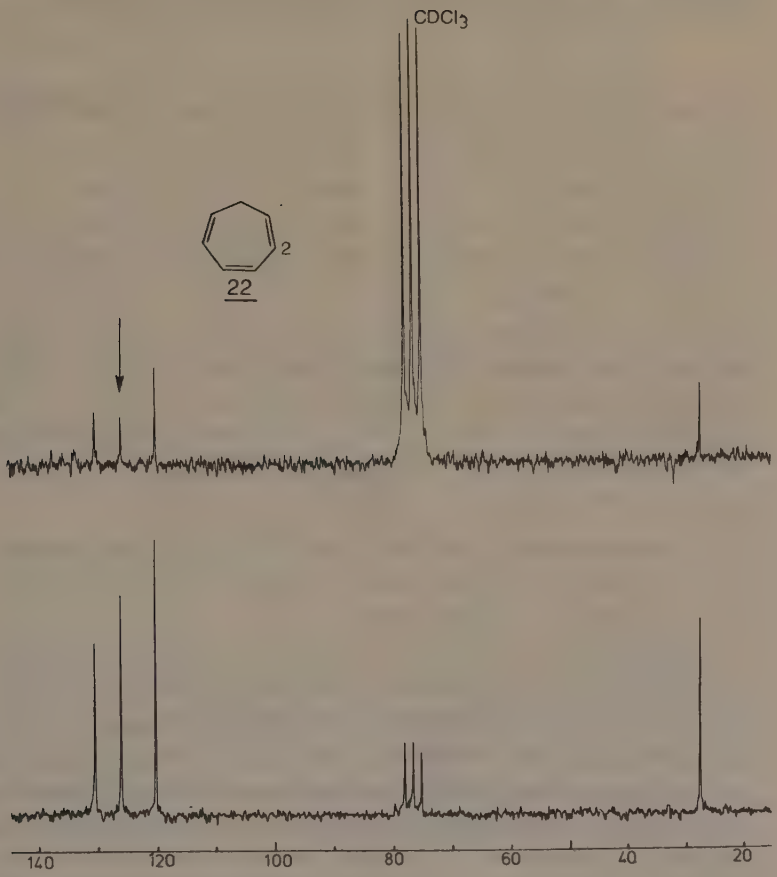
^{13}C-NMR-Spektrum (62.9 MHz, $CDCl_3$) von ^{12}C-markiertem (oben) und unmarkiertem 76 (unten)

Beim Vergleich der ^{13}C-NMR-Spektren von Cycloheptatrien wurde festgestellt, daß die relative Intensität des olefinischen Signals bei 126.6 ppm im Spektrum von ^{12}C-22 nur noch 47% [u] des Wertes betrug, der sich aus dem Vergleichsspektrum von 22 ergab (Abb. 4).

---

u) Die Standardabweichung wurde zu 13% bestimmt. Sie ist jedoch hier wegen der zu kleinen Anzahl der Variablen (n=3) kein geeignetes Maß für die Genauigkeit des Intensitätswertes.

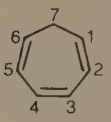
Abb. 4:



^{13}C-NMR-Spektrum (62.9 MHz, $CDCl_3$) von ^{12}C-markiertem (oben) und unmarkiertem 22 (unten)

Auf Grund der Molekülsymmetrie von 22 repräsentieren die olefinischen Signale jeweils zwei Kohlenstoffatome. Nach Literaturangaben ist das Signal bei 126.6 ppm C-2 und C-5 zuzuordnen (s. Tab. 5).

Tab. 5: ^{13}C-NMR-Absorptionslagen von 1,3,5-Cycloheptatrien (22)

	C-7	C-1,C-6	C-2,C-5	C-3,C-4	Lsgm.	Ref.
	28.8	123.3	129.8	134.1	CCl_4	82)
	28.1	120.4	126.8	131.0	CCl_4	83a)
	28.1	120.4	126.8	131.0	$CDCl_3$	83b)
	28.0	120.8	126.6	130.9	$CDCl_3$	d.A. S. 143

Da bei der ^{12}C-Markierung einer dieser beiden Ringpositionen theoretisch eine Intensitätsabnahme dieses Signals um die Hälfte zu erwarten ist, bedeutet die experimentell bestimmte Abnahme um 53%, daß in ^{12}C-22 im Rahmen des relativ großen Fehlerbereichs C-2 vollständig ^{12}C-markiert ist ("106-proz."-Markierung).

Die ^{12}C-Markierungslagen in Toluol (^{12}C-75), Ethylbenzol (^{12}C-76) und Cycloheptatrien (^{12}C-22) werden in Abschnitt 3.2.4. und 3.2.5. diskutiert.

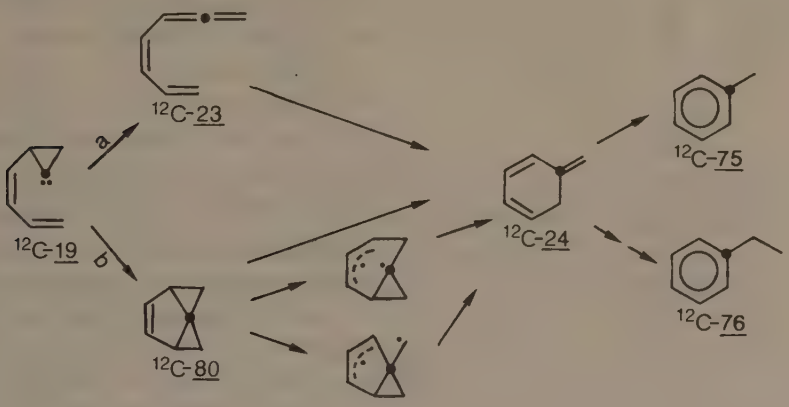
3.2.4. Bildung von 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (24) aus cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (19)

Die Diskussion des Auftretens der aromatischen Produkte bei der Umsetzung von 18 mit Methyllithium muß die Bildung ihrer gemeinsamen Vorstufe, des 5-Methylen-1,3-cyclohexadiens (24), klären.

Hier sind zwei Alternativen zu diskutieren. Für die Interpretation, daß in Analogie zum trans-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17) auch das cis-konfigurierte Carben 19 die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung eingeht, aus der cis-1,2,4,6-Heptatetraen (23) resultiert [26] (s. Einleitung), gab es bisher keine experimentellen Hinweise. Denkbar ist auch eine intramolekulare Addition des Carbenkohlenstoffs in 19 an die terminale Doppelbindung, die zu Tricyclo-[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en (80) führt. Für diese hochgespannte Verbindung existieren verschiedene Möglichkeiten der Bin-

dungsreorganisation (Retro-Diels-Alder-Reaktion oder über diradikalische Zwischenstufen) zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (24).

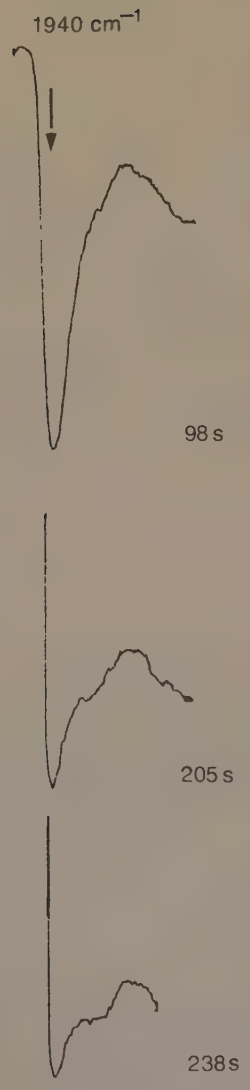
Schema 41:



Die Lage der ^{12}C-Markierung, die für Toluol (^{12}C-75) und Ethylbenzol (^{12}C-76)gefunden wurde (s. Schema 40), läßt keine Unterscheidung der genannten Reaktionswege zu. In jedem Fall wird das Carbenkohlenstoffatom von 19 zum Kohlenstoffatom C-5 des 5-Methylen-1,3-cyclohexadiens (24). Die Isomerisierung bzw. die Weiterreaktion mit Methyllithium und Methylbromid haben dann zur Folge, daß ^{12}C-75 und ^{12}C-76 jeweils in der den Alkylsubstituenten tragenden Ringposition C-1 ^{12}C-markiert sind.

Um nachzuweisen, daß cis-1,2,4,6-Heptatetraen (23) bei der Bildung von 24 tatsächlich durchlaufen wird (s. Schema 41, Weg a), wurde das Rohgemisch der Umsetzung von 18 mit Methyllithium ohne weitere Aufarbeitung unverzüglich IR-spektroskopisch vermessen. Es zeigte sich eine Absorptionsbande bei ν=1940 cm^{-1}, die nach wenigen Minuten verschwand und als die charakteristische C=C=C-Valenzschwingung des Allens

Abb. 5:



Zeitliche Abnahme der Valenzschwingungsbande der Allengruppe von 23

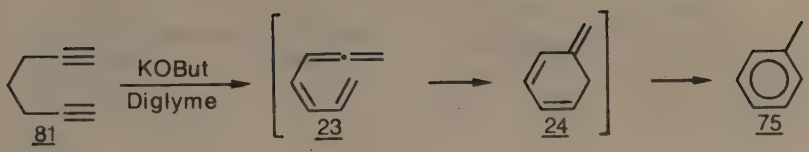
23 zu interpretieren ist [v]. Die Instabilität von 23 konnte durch Verfolgung der Abnahme der Bandenlänge l mit der Zeit dokumentiert werden (s. Abb. 5). Die reaktionskinetische Abschätzung ergab für T = 25.5°C eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2} \approx$ 80 s und eine Aktivierungsenergie von ca. 16.5 kcal/mol für die Abreaktion von 23.

Der Nachweis des Allens 23 gewinnt Bedeutung in bezug auf die schon früher beobachtete basenkatalysierte Isomerisierung des 1,6-Heptadiins (81) zu Toluol (75), für die 23 als Zwischenprodukt nur vermutet werden konnte [84] (s. Schema 42).

---

v) Das entsprechende trans-Allen 20 absorbiert ebenfalls bei ν = 1940 cm^{-1}.

Schema 42:



Der abgeschätzte Wert von ca. 16.5 kcal/mol für die Aktivierungsenergie des elektrocyclischen Ringschlusses 23 → 24 liegt bedeutend niedriger als derjenige für die Cyclisierung von cis-1,3,5-Hexatrien (74) zu 1,3-Cyclohexadien (82) (E_a = 29.9 kcal/mol) [85].

Schema 43:

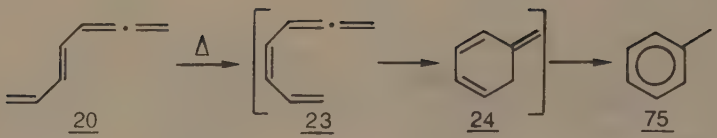
Der Ersatz einer terminalen Doppelbindung in cis-1,3,5-Hexatrien (74) durch eine Alleneinheit hat demnach die Erniedrigung der Aktivierungsbarriere um ca. 13.5 kcal/mol zur Folge [w].

Einen indirekten Nachweis des Reaktionsweges 23 → 24 bei hohen Temperaturen lieferte die Pyrolyse einer etherischen Lösung von trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20). Unter "flow"-Bedingungen (p = 10^{-2} Torr, T = 550°C) erhielt man bei unvollständigem Umsatz als Hauptprodukt Toluol (75) (rel. Anteil bezogen auf umgesetztes 20: 78%).

---

w) s. S. 54

Schema 44:

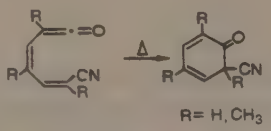


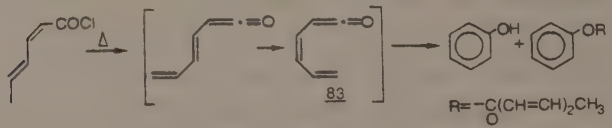
Die trans-cis-Isomerisierung der C-4-C-5-Doppelbindung (20 →23) ist als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt anzusehen. Dies steht in Analogie zu der vor kurzem publizierten thermischen Umwandlung von 1,2,trans-4,trans-6-Octatetraen (84), dem um eine endständige Methylgruppe erweiterten Homologen des trans-Allens 20, in o-Xylol (85) [88] (s. Schema 46). Für die einleitende trans-cis-Isomerisierung von 84 wird eine Barriere von ca. 41 kcal/mol angegeben [88] x).

---

w) Interessant ist der Vergleich mit der thermischen Umwandlung von Dienylketenen in Cyclohexa-2,4-dienone [86] bzw. im Stammsystem zum Phenol [87]:

Schema 45:

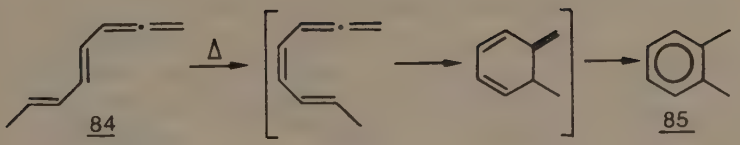




Für das cis-Keten 83 kann eine größere Cyclisierungsgeschwindigkeit als für das Allkohlenstoffanaloge 23 angenommen werden [88].

x) Die Aktivierungsenergie für die Umwandlung von trans- in cis-1,3,5-Hexatrien (41 →74) beträgt 44.3 kcal/mol [89].

Schema 46:

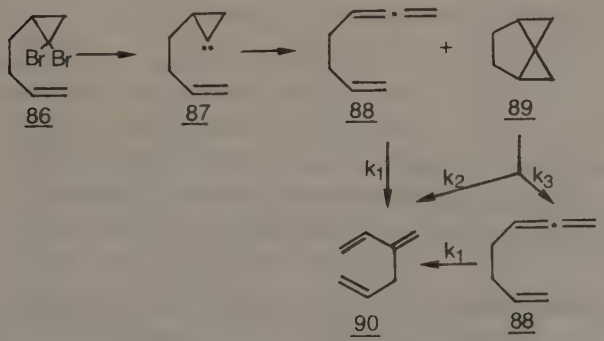


Der Nachweis des cis-1,2,4,6-Heptatetraens (23) bei der Umlagerung von cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (19) zu 24 läßt keine quantitative Aussage über das Ausmaß dieses Reaktionsweges zu (s. Schema 41, Weg a). Es bleibt die Frage zu klären, ob zumindest partiell auch der Tricyclus 80 (Weg b) durchlaufen wird.

Skattebøl fand bei der Umsetzung von 1,1-Dibrom-2-(3-butenyl)cyclopropan (86) mit Methyllithium neben 1,2,6-Heptatrien (88) auch Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan (89). Das Verhältnis der beiden Produkte war abhängig von der Reaktionstemperatur (für T = 0°C galt: 88 : 89 = 84 : 16) [5].

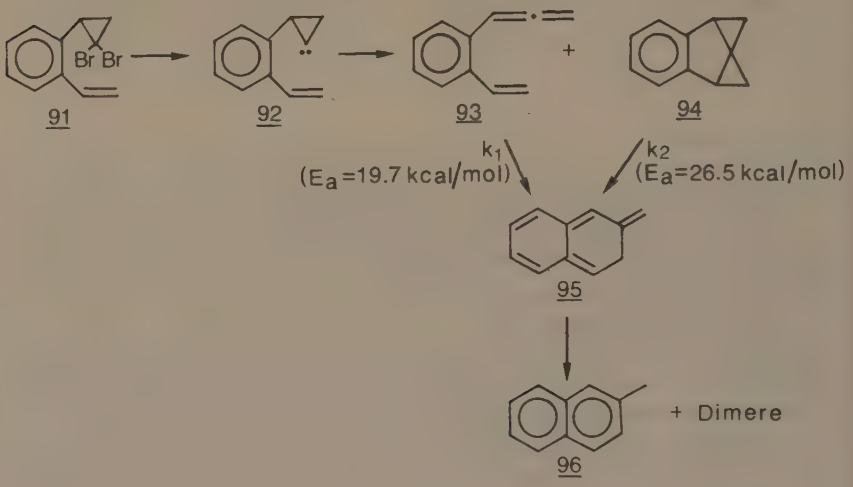
Sowohl 88 als auch 89 konnten thermisch zu 3-Methylenhexa-1,5-dien (90) umgelagert werden. Bei der Isomerisierung von 89 zeigte sich zudem, daß neben 90 auch das Allen 88 entstand. Die kinetischen Parameter dieser Prozesse sind bekannt [90) 91].

Schema 47:



Analoge Ergebnisse lieferten Untersuchungen in unserem Arbeitskreis an dem benzanellierten System 91 [92]:

Schema 48:



Die Produkte der Reaktion von 91 mit Methyllithium, o-(Propadienyl)styrol (93) und 4,5-Benzotricyclo[4.1.0.$0^{1,3}$]hept-4-en (94), wurden bei 0°C im Verhältnis 83 : 17 gebildet. Die Thermolyse von jeweils isoliertem 93 und 94 in Lösung ergab eine identische Produktpalette, die sich nur über die gemeinsame Zwischenstufe 95 erklären ließ. Zudem konnte 95 bei beiden Thermolysen durch Adduktbildung mit N-Phenylmaleinsäureimid (NPMSI) nachgewiesen werden [92].

Im Gegensatz zu den tricyclischen Verbindungen 89 und 94, die auf Grund ihrer thermischen Stabilität eine Isolierung und Charakterisierung zuließen, konnte der Tricyclus 80 bei der Umsetzung von 18 nicht nachgewiesen werden. Der Versuch, 80 im Reaktionsgemisch durch Zugabe des Enophils Diphenylisobenzofuran bei -45°C abzufangen, blieb erfolglos.

Unter der Voraussetzung, daß das Produktverhältnis der Re-

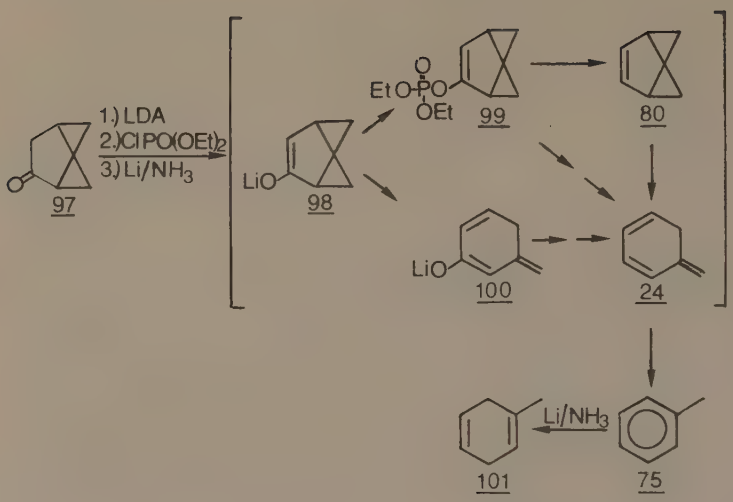
aktionen von 86 (88 : 89 = 84 : 16) und 91 (93 : 94 = 83 : 17) (s. oben) [y] auch auf die Umsetzung von 18 mit Methyllithium bei gleicher Temperatur (0°C) übertragen werden kann, haben sich nur ca. 15% des 5-Methylen-1,3-cyclohexadiens(24) über Tricyclo[4.1.0.$0^{1,3}$] hept-4-en (80) gebildet.

Für eine im Vergleich zum benzanellierten Tricyclus 94 geringere Stabilität von 80 sprechen auch die in unserem Arbeitskreis durchgeführten Versuche zur Synthese der Stammverbindung 80 auf unabhängigem Wege [93]. Das zu diesem Zweck erstmals dargestellte Tricyclo[4.1.0.$0^{1,3}$]heptan-4-on (97) fungierte als Schlüsselverbindung. Nach der Methode von Ireland [94] sollte die sukzessive Behandlung von 97 mit Lithiumdiisopropylamid, Chlordiethylphosphat und Lithium in Ammoniak ohne Isolierung der Zwischenprodukte zu 80 führen. Die als Endprodukte dieser Reaktionsfolge nachgewiesenen Verbindungen Toluol (75) und 1-Methylcyclohexa-1,4-dien (101) lassen jedoch die Frage offen, ob die Gerüstumlagerung auf der Enolatstufe stattfindet (98 → 100) oder ob der tricyclische Kohlenwasserstoff 80 über das Enolphosphat 99 gebildet wird und unter den Reaktionsbedingungen (T < 25°C) sofort zu Toluol(75) isomerisiert [93]. 101 stellt das unter den reduktiven Bedingungen entstehende Folgeprodukt von 75 dar (s. Schema 49).

---

y) Das nahezu identische Produktverhältnis überrascht. In 86 und 91 sollte ein unterschiedlicher Abstand zwischen der terminalen Doppelbindung und dem dibromsubstituierten Kohlenstoffatom vorliegen. Weiterhin dürfte in 91 durch die zentrale aromatische Doppelbindung die Molekülrotation gegenüber 86 eingeschränkt sein.

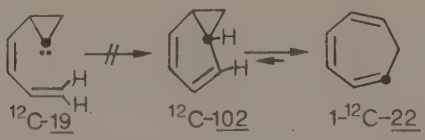
Schema 49:



3.2.5. Bildung von 1,3,5-Cycloheptatrien (22) aus cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (19)

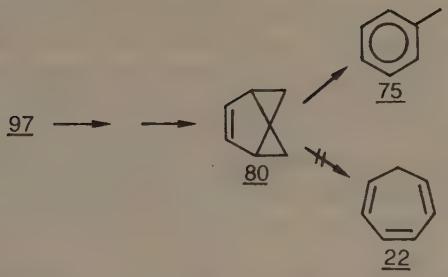
Für die Bildung von 22 waren verschiedene mechanistische Alternativen diskutiert worden [26]: Eine Insertion in die terminale vinylische C-H-Bindung zum Norcaradien (102), das durch Valenzisomerisierung in 22 übergeht, wurde als unwahrscheinlich ausgeschlossen.

Schema 50:



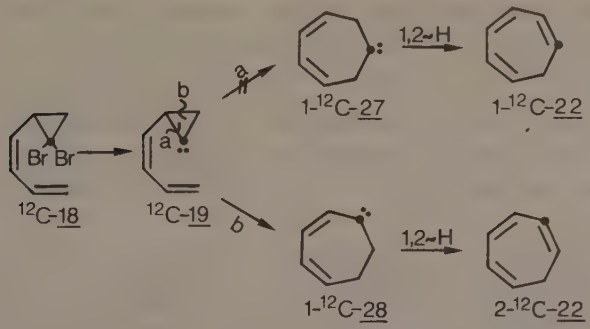
Gegen eine Umwandlung der tricyclischen Verbindung 80 in Cycloheptatrien spricht, daß bei dem Versuch der Darstellung von 80 im Produktgemisch neben 75 und 101 kein Cycloheptatrien (22) nachgewiesen werden konnte.

Schema 51:



Die Formulierung einer Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung und anschließender 1,2-Wasserstoffverschiebung als plausible Erklärung für das Auftreten von 22 verlangt eine Differenzierung hinsichtlich der im ersten Schritt zu öffnenden Bindung in 19 (s. Schema 52).

Schema 52:



Daß bei der Verwendung von markiertem Edukt ^{12}C-18 in C-2 markiertes Cycloheptatrien (2-^{12}C-22) isoliert wurde, steht im Einklang mit einem Bruch der dem Carbenkohlenstoffatom gegenüberliegenden Cyclopropanbindung in 19 (Weg b), woraus durch 1,5-Kohlenstoffwanderung [1-^{12}C]-2,4-Cycloheptadienyliden (1-^{12}C-28) resultiert. Letzteres stabilisiert sich

zu 2-^{12}C-22. Durch die ^{12}C-Markierung kann der ursprünglich analog zum Mechanismus der Vinylcyclopropyliden-3-Cyclopentenyliden-Umlagerung formulierte Weg a [26], d. h. die Öffnung der anliegenden Dreiringbindung in 19 und die Umlagerung zu 3,5-Cycloheptadienyliden (27), ausgeschlossen werden.

Die obengenannte Bildungsalternative für 22 über Norcaradien (s. Schema 50) ist mit der in 22 bestimmten Position der Markierung nicht vereinbar, da sie zu 1-^{12}C-22 führt [z].

Betrachtungen von Dreiding-Modellen kann kein Hinweis darauf entnommen werden, ob Bindungsbruch a oder b die Carben-Carben-Umlagerung in 19 einleitet. Die Ursache für die Bildung von 2,4-Cycloheptadienyliden (28) statt 3,5-Cycloheptadienyliden (27) könnte darin liegen, daß durch Bruch der Bindung b bereits im Übergangszustand die Ausbildung des konjugierten 1,3-Butadienylcarbens zum Tragen kommt. Damit wird eine energetische Absenkung des Übergangszustandes bewirkt [aa].

3.2.6. Temperaturabhängigkeit der Reaktion von cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) mit Methyllithium

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion von 18 mit Methyllithium wurde in einem Strömungsrohr, wie es auch schon für 16 beschrieben wurde (s. 3.1.3.), im Bereich von +13°

---

z) Eine Umwandlung von 1-^{12}C-22 zu 2-^{12}C-22 durch 1,5-Wasserstoffverschiebungen kann ausgeschlossen werden, da sie höhere Temperaturen erfordern würden (100 - 140°C) und außerdem zu einer Verteilung der ^{12}C-Markierung auf alle Ringpositionen führen müßten [95].

aa) Es stellt sich hier die interessante Frage, warum aus den gleichen Gründen nicht auch im Falle der Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung das konjugierte Cyclopent-2-enyliden bevorzugt gegenüber dem Cyclopent-3-enyliden gebildet wird.

bis + 61°C untersucht [bb]. Die gefundene Produktverteilung, die in Tab. 15 wiedergegeben ist, wird in folgender Weise strukturiert: die Anteile der Produkte, die aus der Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung von 19 stammen (s. 3.2.4.), und zwar 24, 75, 76 und 77, werden als c_1 zusammengefaßt und mit dem Cycloheptatrien-Anteil (c_2), der das Ausmaß der Carben-Carben-Umlagerung in 19 repräsentiert, ins Verhältnis gesetzt (s. Tab. 6).

Tab. 6:

T [°C]	$1/T \cdot 10^3$ [K^{-1}]	rel. Anteile (%) c_1	c_2	ln c_1/c_2
13	3.49	91.2	7.0	2.55
13	3.49	93.4	5.1	2.91
23	3.37	87.1	10.1	2.00
24	3.38	86.1	10.7	2.09
34	3.25	94.2	4.4	3.26
34	3.25	96.2	2.6	3.61
42	3.17	96.7	2.2	3.78
42	3.17	97.6	1.8	3.93
50	3.09	96.9	2.3	3.70
50	3.09	97.1	2.0	3.88
61	2.99	97.6	1.4	4.24
61	2.99	97.7	1.4	4.25

Die Auftragung von ln c_1/c_2 gegen 1/T ergibt eine Gerade (Korrelationskoeffizient r = -0.91), deren Steigung und Ordinatenabschnitt folgende Parameter liefern (s. Gl. (I), S. 28):

---

bb) Die Einbeziehung der Ergebnisse, die bei der Durchführung der Reaktion in Lösung erhalten wurden [26a], erfolgt hier nicht, da die Gesamtausbeute in den beiden Versuchsreihen zu sehr differierte. Sie war bei den Gasphasenreaktionen teilweise doppelt so hoch wie bei den Reaktionen in Lösung (s. Tab. 15).

$$\Delta\Delta H^{\neq}_{1,2} = 5.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta\Delta S^{\neq}_{1,2} = 25 \text{ cal/mol K}$$

Damit erhält man für die isokinetische Temperatur: $\beta \simeq -50^{\circ}C$.

Die bei der Reaktion von 18 mit Methyllithium beobachtete Temperaturabhängigkeit entspricht in der Tendenz der beim trans-Isomer 16 gefundenen (s. 3.1.3.): Mit steigender Temperatur nimmt der Cycloheptatrien-Anteil, d. h. der Anteil der Carben-Carben-Umlagerung, ab. Dagegen werden die Produkte, die sich aus 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (24) ableiten, das durch Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung entsteht, vermehrt gebildet.

24 und die aromatischen Verbindungen einerseits und Cycloheptatrien andererseits sind Produkte konkurrierender Reaktionen des Carbens 19, die sehr unterschiedliche Aktivierungsentropien besitzen, wie man es für die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung 19 → 23 und die Carben-Carben-Umlagerung 19 → 28 erwartet.

Die Aktivierungsentropie für die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung sollte nahezu 0 sein (s. [j], S. 30). Für die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung ist wie für die 1,5-Wasserstoffverschiebung [96] ein stark orientierter Übergangszustand und damit eine negative Aktivierungsentropie anzunehmen.

3.2.7. Reaktion von cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) mit Methyllithium unter veränderten Reaktionsbedingungen

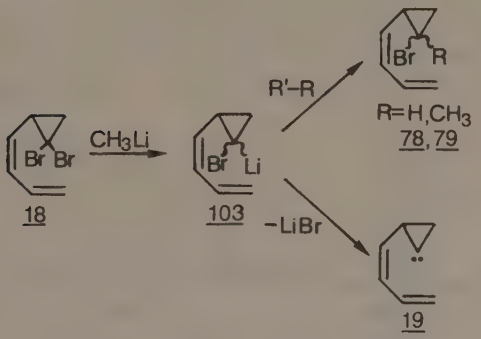
Ebenso wie beim trans-Isomer 16 wurde auch die Umsetzung von 18 mit Methyllithium unter Zusatz von Lithiumionen komplexierenden Reagentien durchgeführt und die Produktverteilung mit derjenigen verglichen, die ohne diese Reagentien erhalten wurde. Bei Verwendung von 12-Krone-4 wurde eine deutliche Abnahme des Kohlenwasserstoffanteils im Produktgemisch zugunsten der Komponenten mit Butadienylcyclopropanstruktur [1-Brom-2-(cis-1,3-butadienyl)cyclopropan (78) und 1-Brom-1-methyl-2-(cis-1,3-butadienyl)cyclopropan (79) jeweils als Diastereomerenpaar] beobachtet. Auffallend

ist ferner, daß Cycloheptatrien (22) nur noch als Spur nachzuweisen war.

Der Zusatz von TMEDA zum Reaktionsgemisch bewirkte ebenfalls eine deutliche Reduzierung der Kohlenwasserstoffe, jedoch mit Ausnahme von 22, dessen Anteil annähernd konstant blieb.

Die verstärkte Bildung der Verbindungen mit Butadienylcyclopropanstruktur 78 und 79 in Gegenwart von 12-Krone-4 oder TMEDA läßt sich so interpretieren, daß die Lebensdauer der primär gebildeten gem. Lithium-Brom-Verbindung 103, die durch Halogen-Metall-Austausch aus der Dibromcyclopropanverbindung 18 hervorgeht, soweit erhöht wird, daß die Chance zur Protonierung bzw. Alkylierung stark zunimmt. Die Komplexbildner erschweren zudem eine rasche α-Eliminierung von LiBr des Carbenoids 103 zum Carben 19.

Schema 53:



Daß dieser Effekt nicht in der gleichen Art beim trans-konfigurierten System 49 beobachtet wurde (s. 3.1.4.), könnte auf die strukturellen Unterschiede zwischen 49 und 103 zurückgeführt werden, d. h. die cis-ständige terminale Doppelbindung in 103 könnte die beschriebene Wirkungsweise der Komplexbildner unterstützen.

Mit der Zugabe von Lithiumbromid sollte der Einfluß von zusätzlichen Lithiumionen untersucht werden. Dabei konnte je-

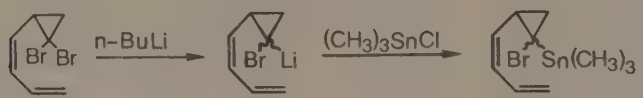
doch keine signifikante Änderung der Produktverteilung beobachtet werden. Dies ist vielleicht aber auch darauf zurückzuführen, daß sich das zugesetzte Salz nicht in der verwendeten Ethermenge löste.

Auch wenn die Umsetzung von 18 mit halogenidfreiem Methyllithium (s. S. 31) durchgeführt wurde, blieb - wie schon beim trans-Isomer 16 - die Produktverteilung im wesentlichen so wie bei Verwendung des üblichen LiBr-haltigen Reagens.

3.2.8. Darstellung und Pyrolyse von 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(cis-1,3-butadienyl)cyclopropan (104)

Ausgehend von cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) wurde 104 in Analogie zur Darstellung des trans-Isomers 50 (s. 3.1.5.) durch Umsetzung mit n-Butyllithium und Trimethylzinnchlorid hergestellt (Ausbeute: 26%). Nach Reinigung durch präparative Dünnschichtchromatographie lag 104 als einheitliches Isomer (Reinheit: 94%) vor, über dessen Stereochemie am Cyclopropanring keine Aussage gemacht werden kann.

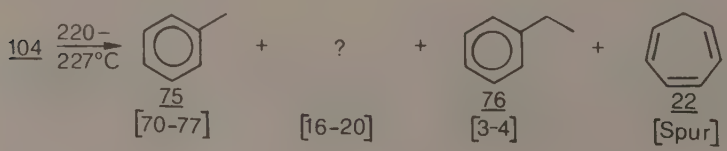
Schema 54:



18 103 104

Bei der Pyrolyse von 104 wurde als Hauptprodukt Toluol (75) gefunden, daneben noch eine unbekannte Verbindung und eine kleine Menge Ethylbenzol (76). Die Ausbeute der Kohlenwasserstoffe betrug 41 - 54%.

Schema 55:



75 [70-77] [16-20] 76 [3-4] 22 [Spur]

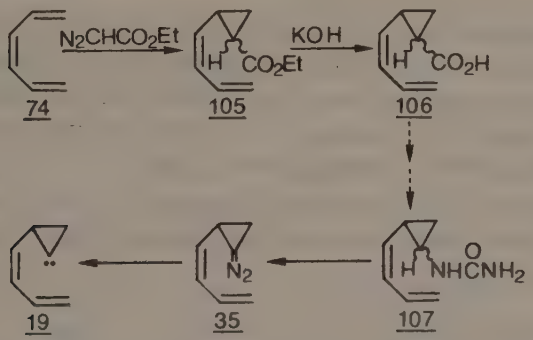
Die Bildung von 75 und 76 [cc] zeigt, daß sich auch hier das bei höherer Temperatur erzeugte Butadienylcyclopropyliden durch Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung stabilisiert.

Cycloheptatrien (22) konnte dagegen nur in Spuren nachgewiesen werden. Es kann deshalb nicht sicher festgestellt werden, ob es aus der Thermolyse einer Verunreinigung des Substrates 104 (s. oben) resultiert oder ob es aus der Carben-Carben-Umlagerung von 19 stammt. Im letzten Fall wäre die geringe Ausbeute an 22 wieder eine Folge der hohen Generierungstemperatur des Carbens (s. 3.1.5.).

3.2.9. Versuche zur Darstellung von N-[2-(cis-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoff (107)

Analog zur Darstellung von N-[2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoff (56) (s. 3.1.6.) sollte der entsprechende Harnstoff mit cis-Butadienyleinheit 107 synthetisiert werden mit dem Ziel, cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (19) über die Diazovorstufe 35 zu generieren.

Schema 56:



Ausgehend von cis-1,3,5-Hexatrien (74) wurde 2-(cis-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (105) durch Umsetzung mit Ethyldiazoacetat erhalten (Ausbeute: 19%, be-

---

cc) Das Entstehen von 76 als einem C_8-Kohlenwasserstoff ist hier nicht geklärt.

zogen auf eingesetztes Ethyldiazoacetat). 105 fiel als Diastereomerengemisch (61 : 39) an. Die Verseifung von 105 lieferte in 16proz. Ausbeute die entsprechende(n) Carbonsäure(n) 106. Im Vergleich zur trans-konfigurierten Carbonsäure 52 erwies sich 106 als erheblich polymerisationsfreudiger.

In Anbetracht der nur in mg-Mengen zur Verfügung stehenden Carbonsäure 106 konnte die Synthese des entsprechenden Harnstoffderivats 107 nicht in Angriff genommen werden.

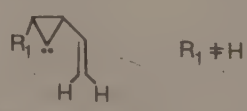
3.3. Vergleich des Umlagerungsverhaltens von trans- und cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17 und 19)

Da für 17 auf Grund seiner geometrischen Voraussetzungen die Möglichkeit einer Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung von vornherein nicht bestand, läßt sich die Diskussion der Regiospezifität, die sich im Umlagerungsverhalten von 17 und 19 zeigte, auf den Aspekt konzentrieren, daß 19 keine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung eingeht.

Der signifikante Einfluß, den konformative Effekte auf das Umlagerungsverhalten substituierter Vinylcyclopropylidene ausüben, wird aus den in Schema 7 aufgeführten Beispielen ersichtlich. Danach finden keine Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung statt, wenn

- die Vinylgruppe und ein vicinaler Substituent R_1 des Cyclopropylidenringes cis-ständig stehen (Fall I: Beispiel (a) und (c) in Schema 7) [dd]

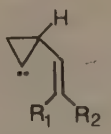
Fall I:



dd) Eine Ausnahme stellt Beispiel (o) in Schema 7 dar, für das weder Fall I noch Fall II zutrifft. Es ist nicht klar, warum hier ausschließlich die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung stattfindet (vergl. auch mit Beispiel (m)).

- der Vinylsubstituent terminal cis-substituiert ist und sich kein geminaler Substituent am Cyclopropylidenring befindet (Fall II: Beispiel (e) und (f) in Schema 7) dd), S. 66.

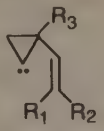
Fall II:



$R_1 \neq H$
$R_2 = H, CH_3$

Ist jedoch ein zur Vinylgruppe geminaler Substituent am Cyclopropylidenring vorhanden und die Doppelbindung terminal disubstituiert, so wird ein Cyclopentadien-Derivat gebildet (Fall III: Beispiel (j) und (l) in Schema 7)

Fall III:



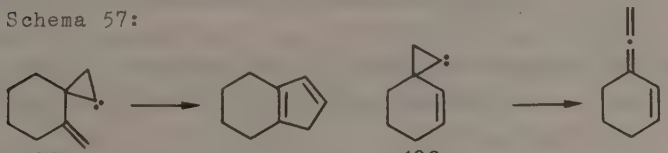
$R_1, R_2, R_3 \neq H$

Für das Ausbleiben der Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung (Fall I und II) können sterische Gründe angeführt werden. Durch den Substituenten R_1 werden die s-cis-Konformationen (Ia) und (IIa), die allein die für die Carben-Carben-Umlagerung notwendige Geometrie ee) aufweisen, im Gleichgewicht energetisch benachteiligt, so daß das Vinylcyclopropyliden bevorzugt die s-trans-Konfor-

---

ee) Reinarz und Fonken [24] verdeutlichten durch die Gegenüberstellung des reaktiven Verhaltens von 108 und 109 den Einfluß der Geometrie der Einfachbindung zwischen Cyclopropyliden-Ring und Doppelbindung.

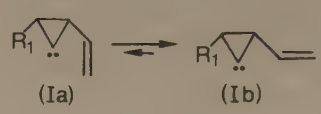
Schema 57:



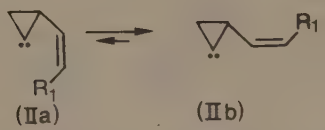
108 109

mationen (Ib) und (IIb) einnimmt, die zum Allen abreagieren.

Fall I:

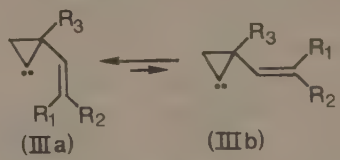


Fall II:



Im Fall III kann die sterische Hinderung zwischen R_1 und R_3 in der s-trans-Konformation (IIIb) die Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der s-cis-Konformation (IIIa) bewirken.

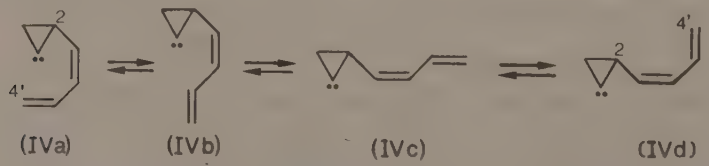
Fall III:



Dem Substituenten R_3 ist danach eine die Carben-Carben-Umlagerung unterstützende Funktion zuzuschreiben, da er für die notwendige s-cis-Orientierung der Vinylgruppe sorgt.

Beim cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (19) sind im Vergleich zum Vinylcyclopropyliden bedingt durch die zusätzliche terminale, konjugierte Doppelbindung vier Konformationen zu berücksichtigen:

Schema 58:

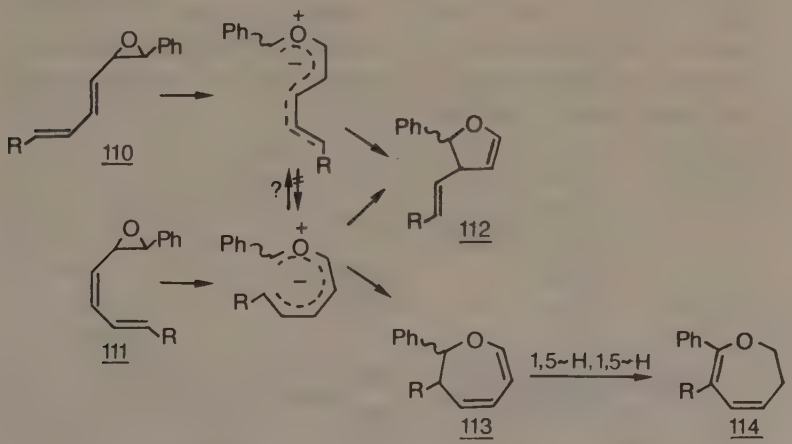


Entsprechend Fall II verhindert die cis-Substitution der zentralen Doppelbindung eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffwanderung. Die für den Ablauf dieses Prozesses in Frage kommenden Konformeren (IVa) und (IVb) dürften im Gleichgewicht der Konformeren (IVa) bis (IVd) energetisch weniger begünstigt sein.

Die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung sollte aus den Konformeren (IVa) und (IVd) ablaufen, die nahezu den gleichen Abstand zwischen C-2 und C-4' aufweisen.

Im Zusammenhang mit der beobachteten regioselektiven Umlagerung der Carbene 17 und 19 sind Ergebnisse von Eberbach interessant, der die Thermolyse konfigurationsisomerer substituierter Butadienyloxirane bei 160 - 200°C untersuchte [97]. Während ausgehend von Isomeren mit zentraler trans-Doppelbindung 110 vinylsubstituierte Dihydrofurane 112 gefunden wurden, reagierten die cis-Isomeren 111 zu Dihydrofuranen 112 und Dihydrooxepinen 114.

Schema 59:



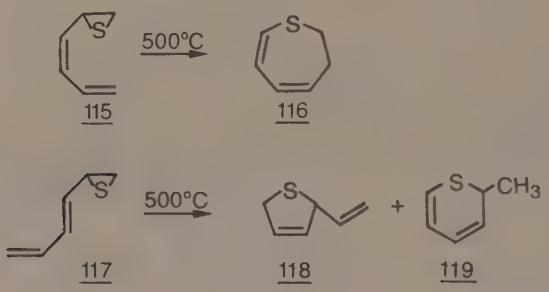
Eberbach formulierte die intermediäre Bildung von 2-Oxaheptadienyl-Dipolen als Zwischenstufen, die aus einer Spaltung der C-C-Oxiran-Bindung resultieren. Eine direkte sigmatrope 1,5-Kohlenstoffverschiebung 111 → 113 konnte nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden [97b)c)]. Aus der unterschiedlichen Reaktivität der Stereoisomeren 110 und 111 folgerte er, "daß für die Ringerweiterung von Butadienyl-

(hetero)cyclopropanen zu Siebenringen die Geometrie der Ausgangsverbindungen entscheidende Bedeutung besitzt" [97c].

Unter günstigen geometrischen Voraussetzungen konnten aromatische C=C-Bindungen in den Ringschlußprozeß miteinbezogen werden. In diesem Fall cyclisierten entsprechend substituierte cis-Butadienyloxirane sogar ausschließlich zu Dihydrooxepinen [97d].

Eine analoge Selektivität zeigen cis- und trans-1,3-Butadienylthiiran (115, 117) bei thermischer Belastung [98]. Das cis-Isomer 115 lagert ausschließlich zu 2,3-Dihydrothiepin (116) um, während das trans-Isomer 117 2-Vinyl-2,5-dihydrothiophen (118) und 2-Methyl-α-thiopyran (119) liefert. Die konfigurationsisomeren 1,3-Butadienylthiirane (115 und 117) zeigen damit, obwohl unterschiedliche Zwischenstufen durchlaufen werden, das gleiche regiospezifische Umlagerungsverhalten wie die isomeren 1,3-Butadienylcyclopropylidene (17 und 19).

Schema 60:



115 116 117 118 119

3.4. Reaktionen des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylidens (69)

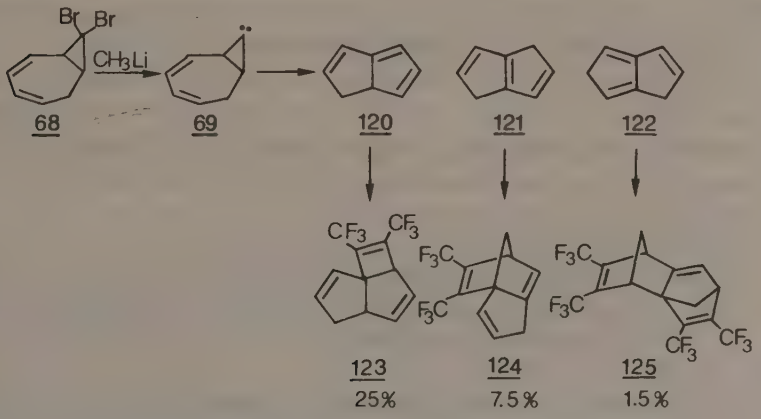
3.4.1. Ausgangsbasis der Untersuchungen

Angesichts des im Vergleich zum Vinylcyclopropyliden 8 (s. S. 3) und zum trans-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17) unterschiedlichen Bindungsbruches bei der Carben-Carben-Umlagerung des cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (19) wurde nach einer zusätzlichen Modellverbindung gesucht.

Weitere Aufschlüsse hinsichtlich der Art der Cyclopropyliden-Ringöffnung sollte das reaktive Verhalten von Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yliden (69), einem System mit integrierter cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden-Einheit, liefern.

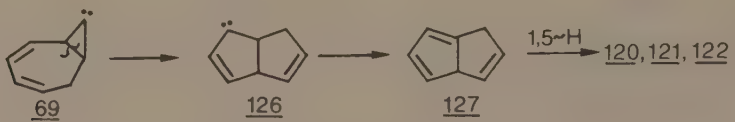
Ausgangspunkt war die Arbeit von van Vuuren [74], der bei der Umsetzung von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (68) mit Methyllithium ein Gemisch von 1,6a-, 1,4- und 1,5-Dihydropentalen (120, 121, 122) erhielt. Die isomeren Kohlenwasserstoffe wurden in Form ihrer Perfluor-2-butin-Addukte 123, 124 und 125 charakterisiert.

Schema 61:



Als einen möglichen Reaktionsmechanismus nannte van Vuuren eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung unter Öffnung der dem Carbenkohlenstoffatom gegenüberliegenden Bindung des Cyclopropylidenringes in 69, die sofort zum Carben 126 führt, das ein Bicyclo[3.3.0]-Kohlenstoffgerüst aufweist [ff].

Schema 62:



69 126 127

Eine anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung in 126 liefert 1,3a-Dihydropentalen (127), das durch 1,5-Wasserstoffverschiebung(en) (trisallylisches Wasserstoffatom) in die Isomeren 120, 121 und 122 übergehen sollte.

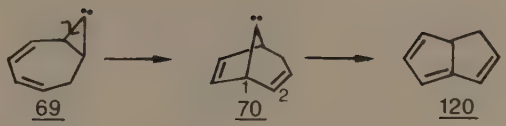
Einige Jahre später wurde die Umsetzung von 68 mit Methyllithium von Baird und Reese wieder aufgegriffen [75]. Sie isolierten die Addukte von 1,6a- und 1,4-Dihydropentalen (120, 121), wobei als Abfänger Dimethylacetylendicarbonsäureester verwendet wurde. Die Autoren konnten zeigen, daß 1,4-Dihydropentalen (121) ein thermisches Folgeprodukt von 1,6a-Dihydropentalen (120) ist. Für die Bildung des letzteren wurde eine Carben-Carben-Umlagerung des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylidens (69) unter 1,3-Kohlenstoffverschiebung zum Bicyclo[3.2.1.]octa-2,6-dien-8-yliden (70) verantwortlich gemacht, was den Bruch der anliegenden Bindung im Cyclopropylidensegment von 69 impliziert [75] [gg].

---

ff) Den Bruch der anliegenden Bindung diskutiert van Vuuren nicht, obwohl er beide Ringöffnungsalternativen für die Umlagerung des 2-Isobutenyl-2-methylcyclopropylidens (8) [10] [12] erwähnt [74].

gg) Der Bruch der dem Carbenkohlenstoffatom gegenüberliegenden Bindung wurde hier - im Gegensatz zu van Vuurens Arbeit - nicht in Betracht gezogen. Für die Umlagerung von Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-yliden wurde dagegen diese Möglichkeit als Alternative vorgestellt [75].

Schema 63:



69 70 120

Das umgelagerte Carben 70 gehört zur Klasse der "foiled methylenes" (s. S. 27) und stabilisiert sich daher unter 1,2-Vinylverschiebung der C-1-C-2-Bindung zu 1,6a-Dihydropentalen (120), aus dem durch 1,5-Wasserstoffverschiebungen 1,4- und 1,5-Dihydropentalen (121, 122) entstehen.

3.4.2. Reaktion von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (68) und von [8-^{12}C]-8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (^{12}C-68) mit Methyllithium und Perfluor-2-butin

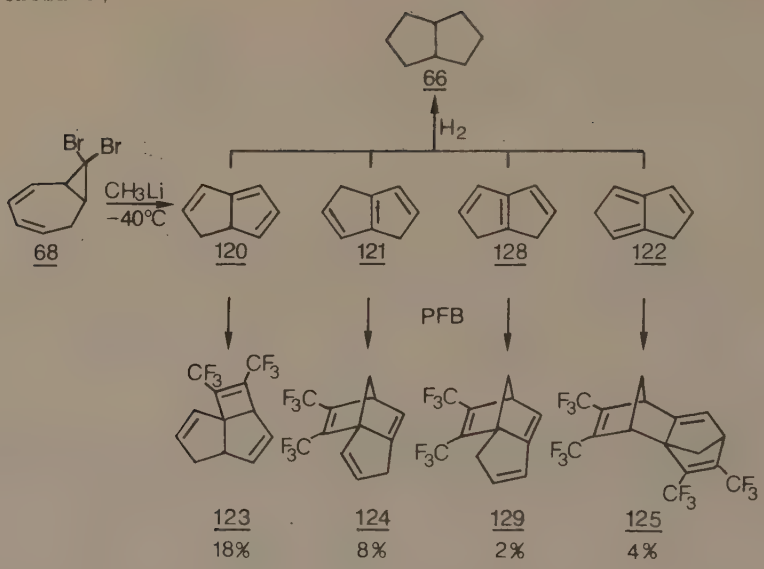
Mit dem Ziel der mechanistischen Klärung des Umlagerungsverhaltens von 69 wiederholten wir zunächst die Umsetzung von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (68) mit Methyllithium bei -40°C. In dem zur Polymerisation und Zersetzung neigenden etherischen Produktgemisch, das nach gaschromatographischer Analyse aus drei Hauptprodukten bestand, konnte ^{1}H-NMR-spektroskopisch die Anwesenheit von 1,5-Dihydropentalen (122) nachgewiesen werden [99]. Als Produkt der katalytischen Hydrierung wurde nur Bicyclo[3.3.0]octan (66) gefunden.

Setzte man das Rohproduktgemisch ohne vorherige wäßrige Aufarbeitung bei -40°C mit Perfluor-2-butin (PFB) um, so konnten die Addukte des 1,6a-Dihydropentalens 123 (18%), des 1,4-Dihydropentalens 124 (8%), des 1,6-Dihydropentalens 129 (2%) und des 1,5-Dihydropentalens 125 [hh] (4%) gaschromatographisch isoliert werden (s. Schema 64).

---

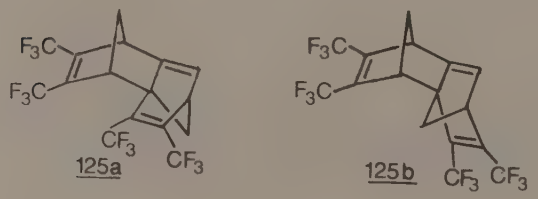
hh) s. S. 74

Schema 64:



---

hh) Für 125 können zwei Stereoisomere formuliert werden:
Schema 65:



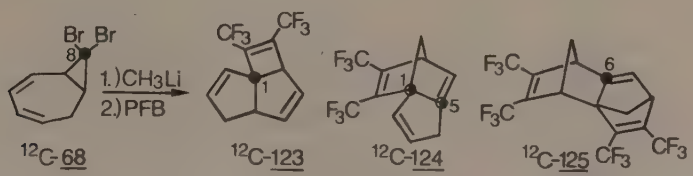
Es kann anhand der spektroskopischen Daten nicht unterschieden werden, ob 125a oder 125b gebildet wird.

Außer den drei Addukten 123, 124 und 125, die bereits von van Vuuren gefunden und charakterisiert worden waren [74], konnte als vierte Komponente 8,9-Bis(trifluormethyl)tricyclo[5.2.1.$0^{1,5}$]deca-3,5,8-trien (129), das Abfangaddukt des 1,6-Dihydropentalens (128), identifiziert werden. 129 wurde ebenfalls von Klumpp kürzlich als Abfangaddukt von 128 bei der Thermolyse von Tetracyclo[3.3.0.$0^{2,4}$.$0^{3,6}$]oct-7-en charakterisiert [100].

Bei der präparativen gaschromatographischen Abtrennung erwies sich 129 als nicht stabil. Katalytische Einflüsse bewirkten eine Umwandlung in ein Isomer (s. Exp. Teil, S. 157).

Zur Überprüfung des Reaktionsmechanismus wurde die Reaktion von 68 mit Methyllithium und Perfluor-2-butin mit in C-8 ^{12}C-markiertem Edukt ^{12}C-68 durchgeführt, das wiederum durch Umsetzung von 1,3,5-Cycloheptatrien (22) mit $^{12}CDBr_3$ (^{12}C > 99.95%) erhältlich war. Die drei Hauptprodukte ^{12}C-123, ^{12}C-124 und ^{12}C-125 wurden gaschromatographisch isoliert und ^{13}C-NMR-spektroskopisch vermessen [ii].

Schema 66:



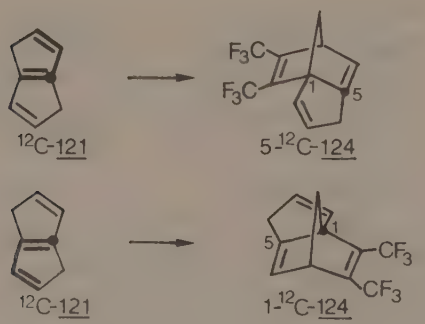
^{12}C-68 ^{12}C-123 ^{12}C-124 ^{12}C-125

● = vollständige ^{12}C-Markierung
◑ = partielle

ii) Auf die Isolierung von ^{12}C-129 wurde wegen des geringen Anteils dieser Komponente am Gesamtproduktgemisch verzichtet.

Während bei ^{12}C-123 bzw. ^{12}C-125 durch Vergleich mit den ^{13}C-NMR-Spektren der unmarkierten Verbindungen jeweils eindeutig das vollständige Fehlen der Signale für C-1 (Singulett im "off-resonance"-Spektrum bei 78.0 ppm) bzw. für C-6 (Singulett bei 159.9 ppm) erkennbar war (s. Abb. 6, S. 77, und Abb. 7, S. 78), gestaltete sich die Interpretation des ^{13}C-NMR-Spektrums von ^{12}C-124 schwieriger. Hier waren alle Signale des Spektrums von unmarkiertem 124 vorhanden. Die quantitative Auswertung zeigte, daß die Signale von C-1 und C-5 in ihrer Intensität um 48% bzw. 44% abgenommen hatten (Standardabweichung s = 8%). Unter Berücksichtigung dieser Ungenauigkeit kann daraus gefolgert werden, daß eine Gleichverteilung des markierten Kohlenstoffatoms auf beide Positionen stattgefunden hat. Dies ist auf die Symmetrie des 124 zugrunde liegenden 1,4-Dihydropentalens (121) zurückzuführen. In diesem Molekül sind die Doppelbindungen so angeordnet, daß beide Fünfringe als Dienkomponente in der Diels-Alder-Reaktion fungieren können. Die mit gleicher Wahrscheinlichkeit entstehenden Addukte unterscheiden sich nur durch die jeweilige Lage der markierten Position.

Schema 67:

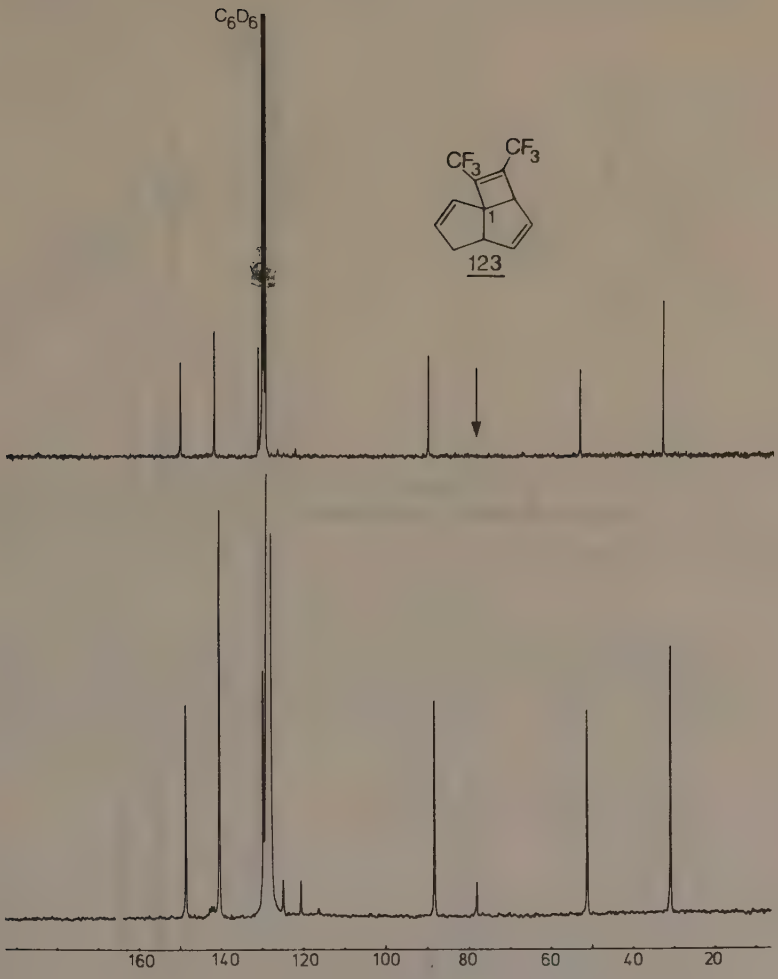


^{12}C-121 → 5-^{12}C-124

^{12}C-121 → 1-^{12}C-124

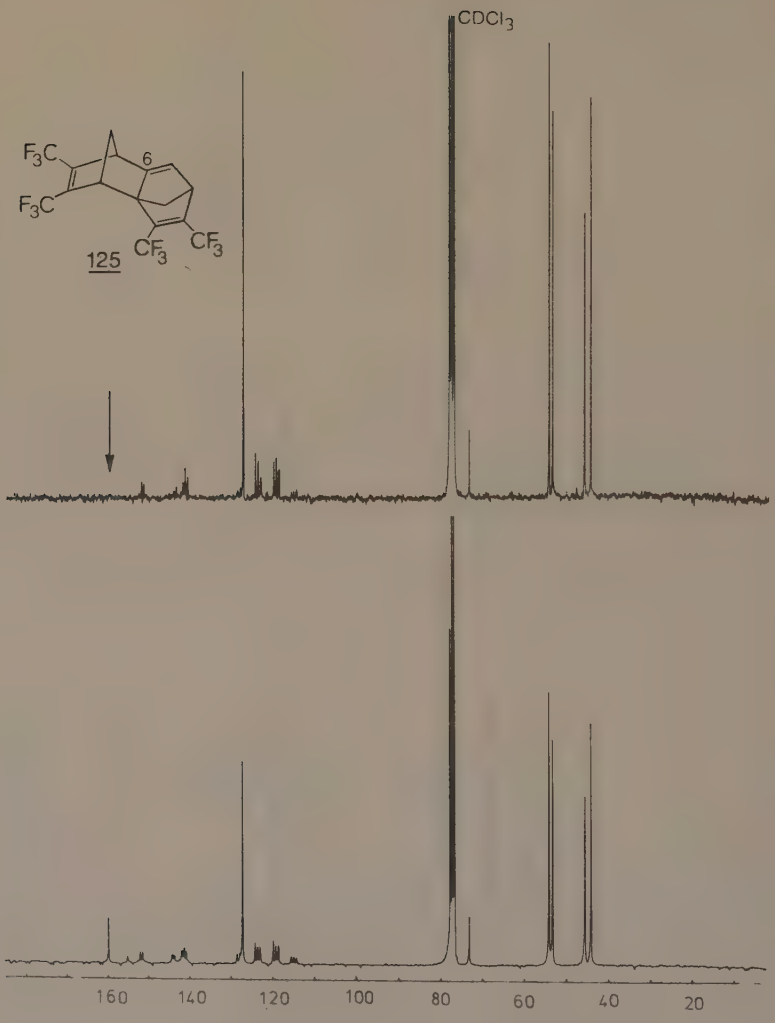
Mit Hilfe der neu eingeführten ^{12}C-Markierung ist nun eine eindeutige Entscheidung zwischen dem von Baird und Reese [75] formulierten Bindungsbruch a und dem von van Vuuren [74] vorgeschlagenen Bindungsbruch b bei der Carben-Carben-Um-

Abb. 6:



^{13}C-NMR-Spektrum (62.9 MHz, C_6D_6) von ^{12}C-markiertem (oben) und unmarkiertem (unten) 123

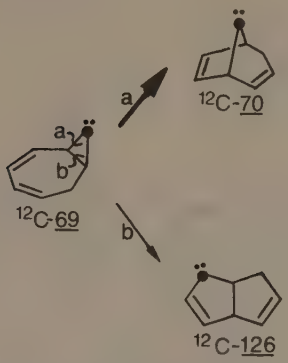
Abb. 7:



^{13}C-NMR-Spektrum (62.9 MHz. $CDCl_3$) von ^{12}C-markiertem (oben) und unmarkiertem (unten) 125

lagerung des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylidens (69) möglich (s. Schema 68).

Schema 68:



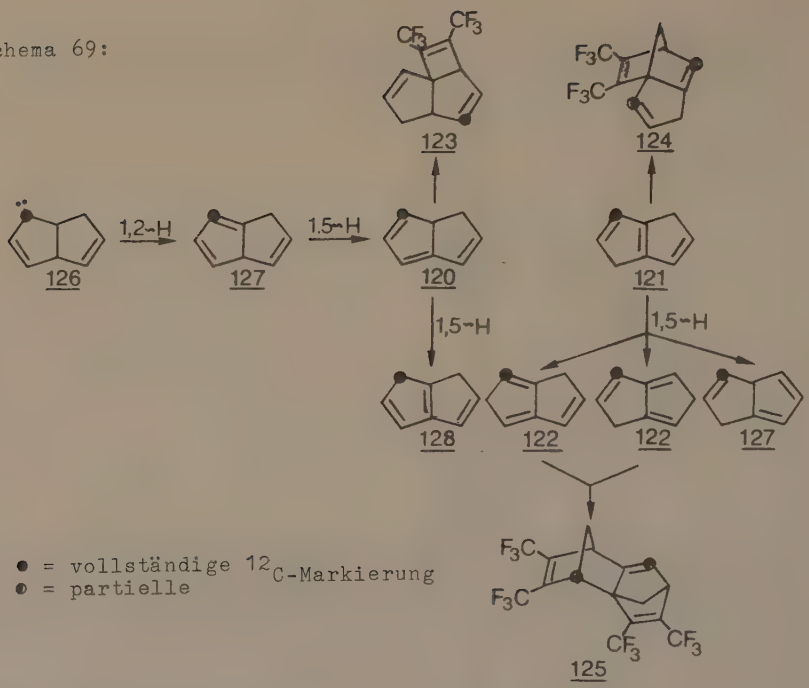
Zunächst soll Weg b näher betrachtet werden. Durch 1,2-Wasserstoffverschiebung im Carben 126 gelangt man zum "Einstiegs"-Dihydropentalen, dem in C-6 markierten 1,3a-Isomer 127, für das kein PFB-Addukt bekannt ist.

Ausgehend von 127 sind durch einmalige und zweimalige 1,5-Wasserstoffverschiebungen die in Schema 69 gezeigten markierten Dihydropentalene denkbar. Die dazugehörigen PFB-Addukte sind ebenfalls angegeben [jj].

---

jj) Das Addukt des 1,6-Dihydropentalens 129 ist nicht mit aufgeführt, da es beim Markierungsexperiment wegen seines geringen Anteils nicht isoliert wurde (s. [ii] S. 75).

Schema 69:

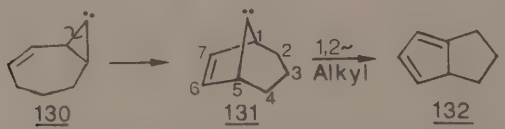


● = vollständige ^{12}C-Markierung
◐ = partielle

Beim aus Bindungsbruch a resultierenden umgelagerten Carben 70 (s. Schema 68) sind die 1,2-Vinylverschiebung der C-1-C-2-Bindung (Weg a_1) und die 1,2-Alkylverschiebung (C-4-C-5-Bindung) [kk] (Weg a_2) zu diskutieren (s. Schema 71).

---

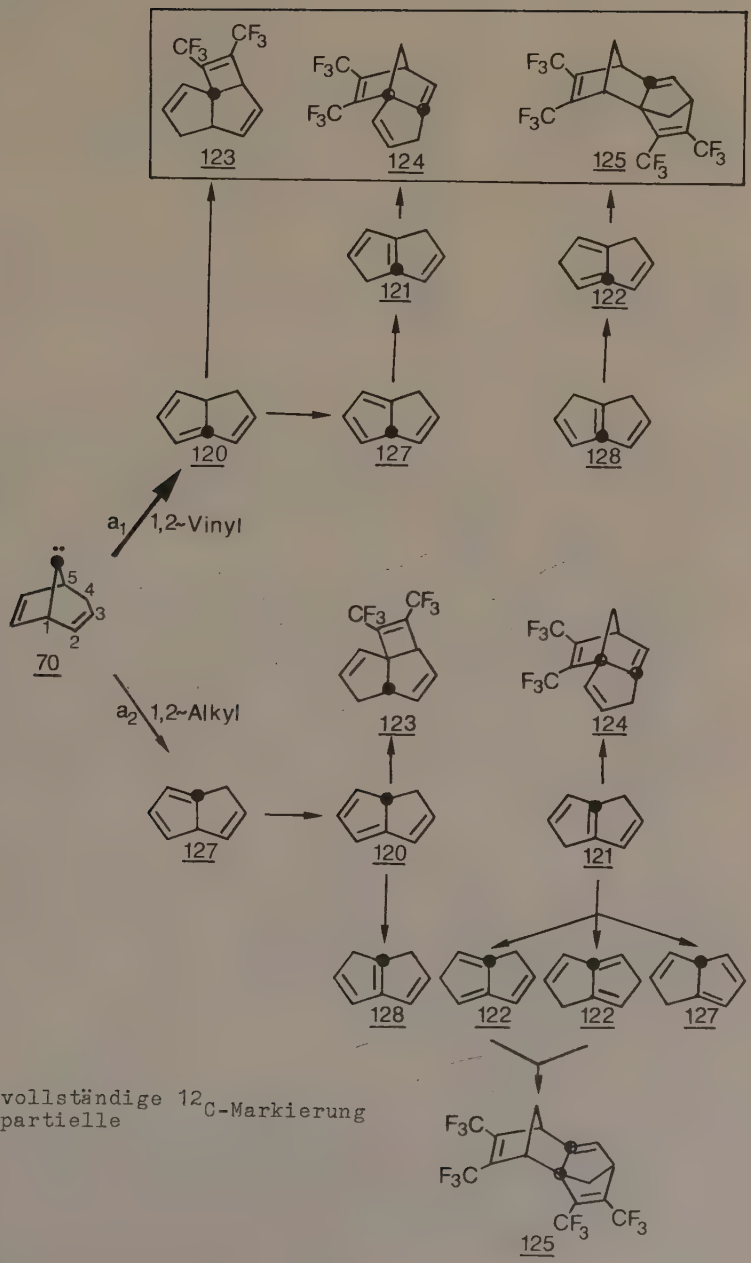
kk) Die 1,2-Alkylverschiebung muß ebenfalls in Betracht gezogen werden, wie die analoge Umlagerung 131 → 132 ausgehend von Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-8-yliden (130) zeigt [75]. Schema 70:



130 131 132

Die 1,2-Vinylverschiebung unter Bruch der C-1-C-7- oder C-5-C-6-Bindung in 131, die ins Bicyclo[4.2.0]-Kohlenstoffgerüst führt, konnte beim durch Bamford-Stevens-Reaktion erzeugten 131 ausgeschlossen werden [19a].

Schema 71:


123
124
125
121
122
120
127
128
a1 1,2-Vinyl
a2 1,2-Alkyl
70
● = vollständige 12C-Markierung
◐ = partielle

Das durch die 1,2-Vinylverschiebung primär entstehende 1,6a-Dihydropentalen (120) mit Markierung in C-3a kann direkt als PFB-Addukt 123 abgefangen werden. 120 kann allerdings auch - wie das aus der 1,2-Alkylverschiebung sich ergebende 1,3a-Dihydropentalen (127) (Markierung in C-6a) - 1,5-Wasserstoffverschiebungen eingehen. Die auf diese Weise denkbaren ^{12}C-markierten Dihydropentalene und ihre PFB-Abfangaddukte jj) sind in Schema 71 zusammengefaßt.

Vergleicht man die zugeordneten Positionen der Markierungen in den Addukten ^{12}C-123, ^{12}C-124 und ^{12}C-125 (s. Schema 66) mit den Markierungsmustern in den Schemata 69 und 71, so erkennt man eine Übereinstimmung nur mit Weg a_1.

Damit wurden für das Umlagerungsverhalten von Bicyclo[5.1.0]-octa-2,4-dien-8-yliden (69) folgende Aspekte geklärt:

1. Bei der Carben-Carben-Umlagerung von 69 unter 1,3-Kohlenstoffverschiebung wird die am Carbenkohlenstoff anliegende Bindung geöffnet.

2. Das umgelagerte Carben 70 stabilisiert sich durch 1,2-Vinylverschiebung (C-1-C-2-Bindung). 1,6a-Dihydropentalen (120) ist das primär entstehende valenzgesättigte Produkt. Sein PFB-Abfangaddukt 123 bildet das Hauptprodukt im Reaktionsgemisch. 1,6-, 1,4- und 1,5-Dihydropentalen resultieren aus 120 durch 1,5-Wasserstoffverschiebungen.

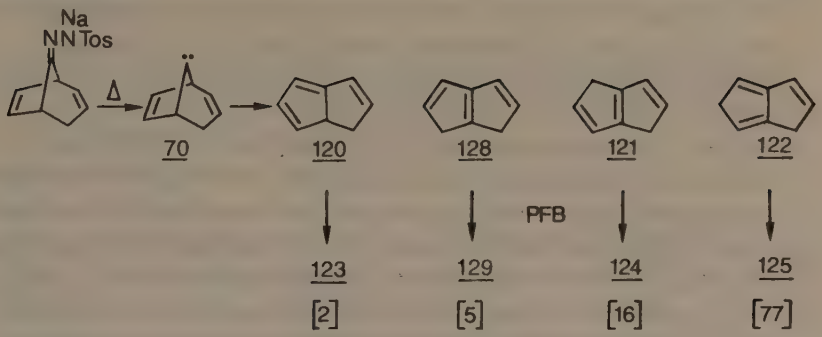
Diese Interpretation wird gestützt durch das bekannte Verhalten des aus der Diazovorstufe generierten Bicyclo[3.2.1]-octa-2,6-dien-8-ylidens (70) [19a) 101)]. Hier wurde die gleiche Serie von Dihydropentalenen - jedoch in anderen Verhältnissen - gefunden und in Form ihrer PFB-Addukte identifiziert (vergl. Schema 72 mit Schema 64) [11)].

---

jj) s. S. 79

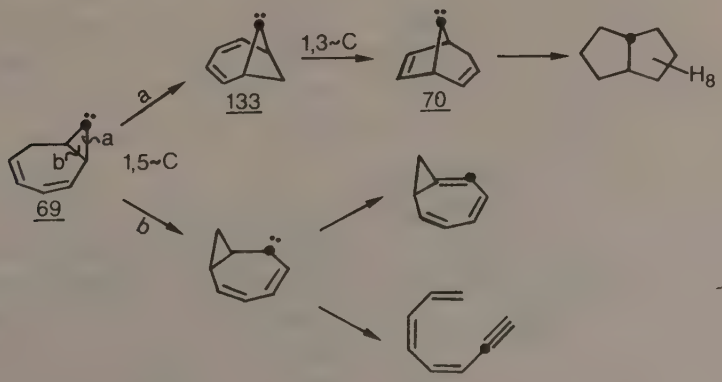
11) Mit 125, das bei weitem bevorzugt entsteht, wird das PFB-Addukt des thermodynamisch stabilsten 1,5-Dihydropentalens (122) gebildet [19a) 102)].

Schema 72:



Für Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yliden (69) als einer Spezies mit integrierter cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden-Einheit ist abschließend die Möglichkeit der Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung zu diskutieren. Wie aus Schema 73 ersichtlich wird, führt der Bruch der anliegenden Bindung (Weg a) zu den experimentell gefundenen Produkten mit Bicyclo[3.3.0]-Gerüststruktur. Voraussetzung ist jedoch eine erneute Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung des im Bicyclo[4.1.1]octa-2,4-dien-8-ylidens (133) strukturell integrierten Vinylcyclobutylidens. Diese führt zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (70), das in C-8 markiert ist.

Schema 73:



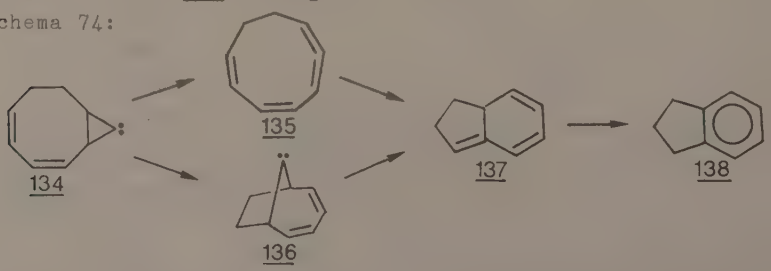
Es ist demnach keine Unterscheidung zwischen einer Carben-Carben-Umlagerung mit direkter 1,3-Kohlenstoffverschiebung (s. Schema 68, Weg a) und derjenigen mit 1,5- und anschließender 1,3-Kohlenstoffverschiebung möglich. Der Ablauf einer Carben-Carben-Umlagerung 69 → 133 → 70 ist jedoch unwahrscheinlich. Während mit der Carben-Carben-Umlagerung 133 → 70 Ringspannung abgebaut werden dürfte, ist dies für die primäre Umlagerung 69 → 133 nicht zu erwarten (Abschätzungen der Bildungsenthalpien der Carbene finden sich in Lit. [19a]). Über das Umlagerungsverhalten des auf unabhängigem Wege (aus der Diazovorstufe) erzeugten Bicyclo[4.1.1]-octa-2,4-dien-8-ylidens (133) ist bisher nur wenig bekannt, da nur geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen (< 10%) entstanden [19a].

Die cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden-Einheit in 69 ermöglicht offenbar keinen Ablauf einer Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung. Die stattdessen stattfindende 1,3-Kohlenstoffverschiebung verläuft mechanistisch analog zu der im Stammsystem Vinylcyclopropyliden [mm].

---

mm) Interessant ist an dieser Stelle die Gegenüberstellung des Umlagerungsverhaltens des homologen Bicyclo[6.1.0]-nona-2,4-dien-9-ylidens (134). Als Produkt fand man hier u. a. Indan (138) [103], dessen Auftreten jedoch keine Unterscheidung zwischen einer Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung gefolgt von einer elektrocyclischen Ringschlußreaktion (134 → 135 → 137) einerseits und einer Carben-Carben-Umlagerung mit anschließender 1,2-Vinylverschiebung (134 → 136 → 137) andererseits zuläßt. Die gemeinsame Zwischenstufe beider Reaktionswege ist Bicyclo-[4.3.0]-nona-2,4,6-trien (137), das durch Aromatisierung in Indan (138) übergeht.

Schema 74:



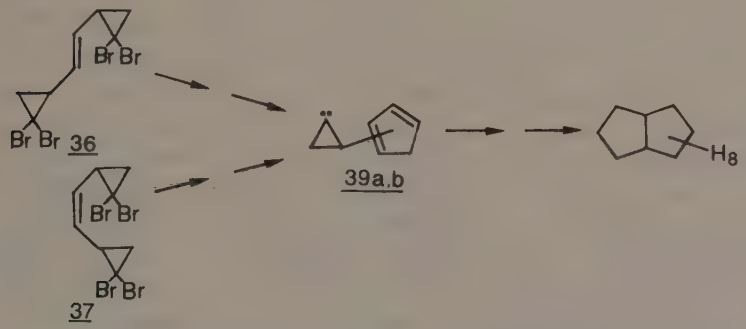
3.5. Reaktionen der aus trans- und cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36 und 37) erzeugten Carbene

3.5.1. Reaktion von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)-ethen (36) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit Perfluor-2-butin [nn)]

Die bisher diskutierten Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung eröffnen eine neue Möglichkeit zur Synthese ungesättigter Fünfringsysteme unter milden Bedingungen (tiefe Reaktionstemperaturen). Dies ist in Zusammenhang mit der Synthese von Naturstoffen interessant. Viele biologisch aktive Verbindungen bestehen aus mehrfach kondensierten Cyclopentansystemen [105)]. Deshalb erschien es lohnend zu untersuchen, ob durch eine Sequenz von Carben-Carben-Umlagerungen auch mehr als ein Fünfring erzeugt werden kann.

Als Modellsubstrate boten sich trans- und cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36 und 37) an, die Produkte der zweifachen Dibromcarbenaddition an trans- und cis-1,3,5-Hexatrien (41 und 74).

Schema 75:



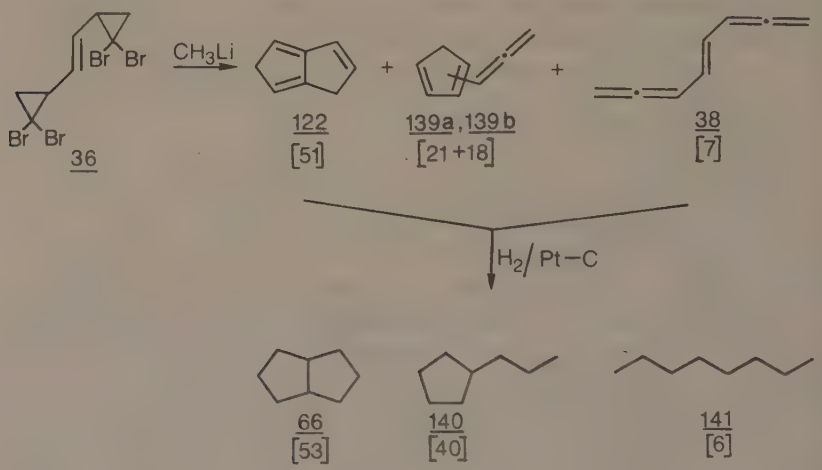
---

nn) Die in diesem Abschnitt dargelegten Ergebnisse wurden bereits publiziert [104)].

Das trans-Isomer 36 wurde bereits als Nebenprodukt im Rahmen der Synthese des Monodibromcarbenadduktes 16 aus trans-1,3,5-Hexatrien (41) erhalten [26]. Durch Erhöhung des Bromoform-Überschusses auf drei Moläquivalente wurde 36 (Diastereomerengemisch oo)) in 35 - 40proz. Ausbeute gewonnen. Da das trans-Bisdibromcarbenaddukt 36 besser kristallisiert als das cis-Isomer 37, konnte der Zugang zu 36 weiter vereinfacht werden, indem man bei der Dibromcarbenaddition vom Hexatrien-Isomerengemisch (cis-trans-Verhältnis = 30 : 70) ausging und 36 durch wiederholte Kristallisation oo) aus dem Reaktionsgemisch isolierte.

Kristallines 36 wurde bei -40°C mit 2.5 Moläquivalenten Methyllithium umgesetzt. Gaschromatographisch konnten im etherischen Reaktionsgemisch vier Produkte (51:21:18:7) in einer Gesamtausbeute von 32% nachgewiesen werden.

Schema 76:



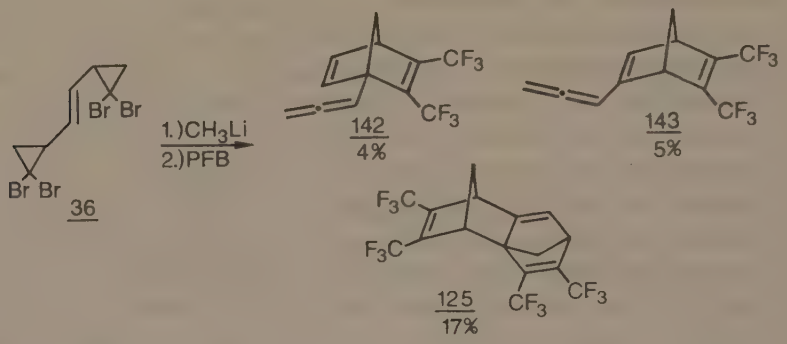
oo) Das ^{13}C-NMR-Spektrum des anfallenden Öls zeigte das Vorliegen zweier Verbindungen im Verhältnis 55 : 45 an. Durch Kristallisation und Umkristallisation ließ sich das Hauptdiastereomer in reiner Form isolieren.

Versuche, diese Substanzen durch präparative Gaschromatographie zu isolieren, scheiterten an ihrer Polymerisationsfreudigkeit und schnellen Zersetzung. Auch präparative Dünnschicht- und Säulenchromatographie erwiesen sich aus diesen Gründen für eine Auftrennung als ungeeignet. Durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten konnte das Hauptprodukt als 1,5-Dihydropentalen (122) identifiziert werden. Weiterhin waren die entsprechenden Signale von 122 im ^{1}H-NMR-Spektrum [99] des Rohgemisches deutlich erkennbar. Das sofort registrierte IR-Spektrum wies durch eine starke Absorption bei 1940 cm $^{-1}$ auf die Anwesenheit einer Allenfunktion in einer (oder mehreren) der entstandenen Verbindungen hin. Weitere Aufschlüsse lieferte die katalytische Hydrierung, die unverzüglich nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter Kühlung (ca. 10°C) durchgeführt wurde. Mit einer Gesamtausbeute von 24% entstanden cis-Bicyclo[3.3.0]octan (66), n-Propylcyclopentan (140) und n-Octan (141) im Verhältnis von 53 : 40 : 6. Die gute Übereinstimmung dieser Werte mit den relativen Anteilen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (s. Schema 76) legte nahe, daß außer 1,5-Dihydropentalen (122), 1- und 2-Propadienylcyclopentadien (139a, 139b) (21 : 18) und trans-1,2,4,6,7-Octapentaen (38) bei der Umsetzung von 36 entstanden waren.

Um die Produktzuordnung weiter zu untermauern, wurde geplant, die Verbindungen 122, 139a und 139b in Form ihrer Diels-Alder-Addukte zu isolieren. Als geeignetes Dienophil bot sich wiederum Perfluor-2-butin (PFB) an. Außerdem war das Abfangaddukt des 1,5-Dihydropentalens (122) schon spektroskopisch charakterisiert worden, was die Identifizierung erleichtern sollte (s. 3.4.). Man setzte nun das Rohgemisch der Reaktion von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) mit Methyllithium, bei deren Aufarbeitung darauf geachtet worden war, daß die Temperatur nicht über 10°C anstieg, bei -40°C mit einem Überschuß an PFB um. Durch präparative Gaschromatographie konnten drei Produkte in Ausbeuten von 4%, 5% und 17% isoliert werden. Die spektroskopische Charakterisierung ergab, daß es sich um 1-Propa-

dienyl-2,3-bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (142), 5-Propadienyl-2,3-bis(triflourmethyl)bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien (143) und 3,4,9,10-Tetrakis(trifluormethyl)-tetracyclo[6.2.1.1^{2,5}.0^{1,6}]dodeca-3,6,9-trien (125) handelte.

Schema 77:

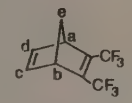
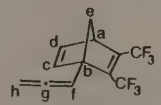
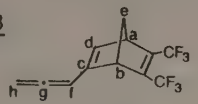
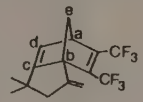
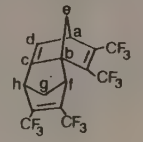


In Tab. 7 werden ausgewählte ^{13}C-NMR-Daten der erstmals synthetisierten Addukte 142 und 143 denen von 125 und den Modellsubstanzen 144, 145 und 146 gegenübergestellt.

143, das Addukt des 2-Propadienylcyclopentadiens (139b) erwies sich im Gegensatz zu 142 bei der Reinisolierung durch präparative Gaschromatographie als äußerst instabil, was auf das Vinylallensegment zurückzuführen sein dürfte. Aus diesem Grunde läßt das Verhältnis von 142 und 143 keine Rückschlüsse auf das ursprüngliche Verhältnis von 1- und 2-Propadienylcyclopentadien (139a und 139b) zu.

1,5-Dihydropentalen (122) wurde als 1:2-Addukt mit PFB abgefangen [74) 100)]. Die Anwesenheit der Abfangaddukte von 1,6a-, 1,4- und 1,6-Dihydropentalen 123, 124 und 129 konnte ausgeschlossen werden, da die authentischen 1:1-Addukte für den gaschromatographischen Retentionszeitenvergleich zur Verfügung standen (s. 3.4.).

Tab. 7: Ausgewählte δ-Werte aus den ^{13}C-NMR-Spektren von 125, 142, 143, 144, 145 und 146 *

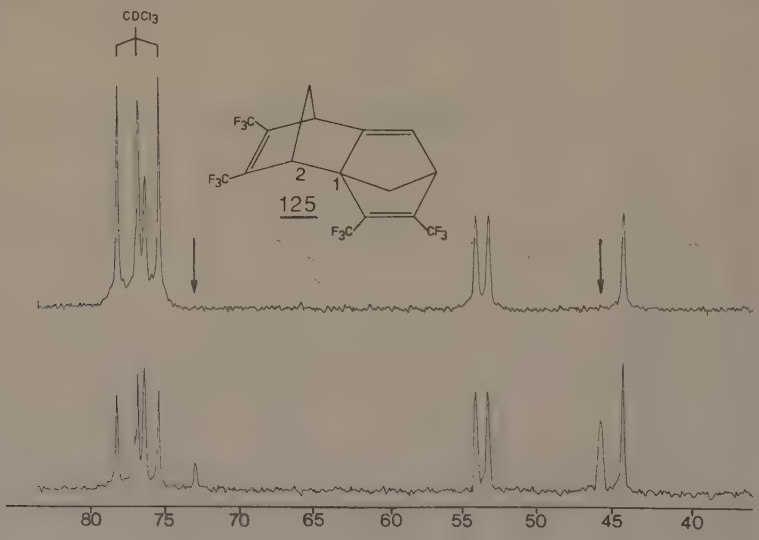
		a	b	c	d	e	f	g	h	Ref.
144		50.4 d	50.4 d	143.2 d	143.2 d	75.2 t				106)
145		52.5 d	52.5 d	142.2 d	142.2 d	73.4 t				d.A.
142		51.5 d	63.8 s	(142.5)d (144.2)	(144.2)d (142.5)	(76.6)t (77.4)	87.8 d	209.1 s	(77.4)t (76.6)	d.A.
143		(52.9)d (53.3)	(53.3)d (52.9)	150.4 s	133.5 d	(77.2)t (70.5)	89.4 d	211.0 s	(70.5)t (77.2)	d.A.
146		54.3 d	75.0 s	173.8 s	125.2 d	81.0 t				107)
125		53.1 d	73.0 s	159.8 s	127.0 d	76.6 t	45.5 d	54.0 t	44.0 d	d.A.

* Alle Werte in ppm. Als Lösungsmittel diente $CDCl_3$ (Ausnahme für 142: C_6D_6). Bei nicht eindeutigen Zuordnungen sind die in Frage kommenden Signallagen in Klammern angegeben.

Das durch zweifache Dibromcarbenaddition an trans-1,3,5-Hexatrien (41) unter Verwendung von $^{12}CDBr_3$ (^{12}C > 99.95%) gewonnene doppelt markierte Bisdibromcarbenaddukt ^{12}C-36 wurde unter identischen Bedingungen mit Methyllithium und anschließend mit PFB umgesetzt.

Bei der ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchung des ^{12}C-markierten 2:1-Adduktes von 1,5-Dihydropentalen ^{12}C-125 wurde festgestellt, daß die Signale, die im Spektrum von unmarkiertem 125 bei 45.5 ppm und 73.0 ppm erschienen, vollständig fehlten (s. Abb. 8).

Abb. 8:

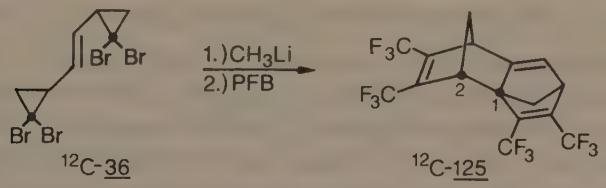


^{13}C-NMR-Spektrum (62.9 MHz, $CDCl_3$) von zweifach ^{12}C-markiertem und unmarkiertem 125

Das Signal bei 73.0 ppm in 125 war als einziges Singulett im aliphatischen Bereich des "off-resonance"-Spektrums eindeutig C-1 zuzuordnen. Für das Signal bei 45.5 ppm kommen im Prinzip zwei Kohlenstoffatome in Frage, und zwar C-2 und C-5. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Kohlenstoffatomen ist in Kombination mit der bereits getroffenen Zu-

ordnung von C-1 möglich. Unter Berücksichtigung des weiter unten (s. S. 98) dargelegten Reaktionsmechanismus ist die Kombination C-1/C-5 auszuschließen. Damit kann das Signal bei 45.5 ppm im unmarkierten Addukt 125, das im zweifach ^{12}C-markierten Addukt fehlt, C-2 zugeordnet werden.

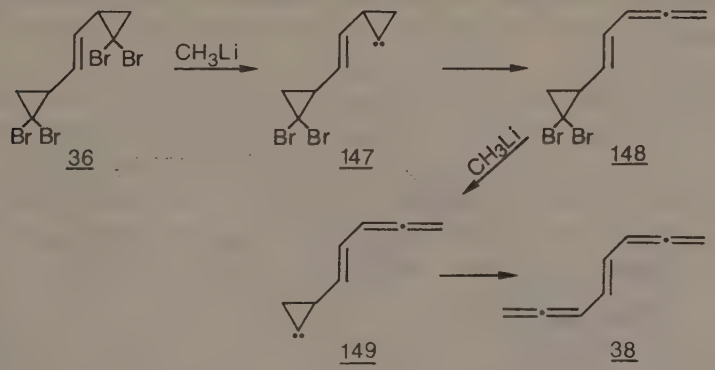
Schema 78:



^{12}C-36 ^{12}C-125

Die Bildung von trans-1,2,4,6,7-Octapentaen (38) bei der Umsetzung von 36 mit Methyllithium kann durch eine zweifache Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung erklärt werden.

Schema 79:



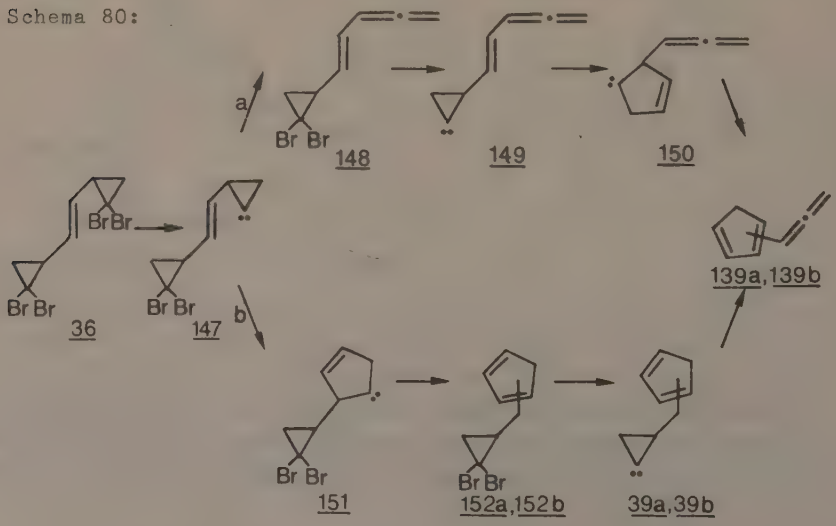
36 147 148 149 38

Die Konjugation der beiden Alleneinheiten mit der zentralen Doppelbindung - es liegen zwei "überlappende" Enallene vor - dürfte dafür verantwortlich sein, daß dieser neue, hochun-

gesättigte C_8H_8-Kohlenwasserstoff nicht in Substanz isoliert werden konnte. Der Nachweis in Form des Hydrierungsprodúktes n-Octan (141) ist jedoch eindeutig. Daß 38 keine Diels-Alder-Reaktion mit PFB eingeht, steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß auch trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) mit N-Phenylmaleinsäureimid als Dienophil kein Addukt bildet (s. S. 16) und unverändert aus der Umsetzung mit dem Abfangreagens bei 0°C hervorgeht.

Die Bildung von 1- und 2-Propadienylcyclopentadien (139a, 139b) aus 36 ist ein Beispiel für die intramolekulare Kombination von Vinylcyclopropyliden-Cyclopentenyliden- und Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung. Während die Bildung von 38 das Resultat der gleichen Umlagerung an beiden funktionellen Zentren des Moleküls ist, gehen die Propadienylcyclopentadiene (139a, 139b) aus einem unterschiedlichen reaktiven Verhalten der beiden potentiellen Carbenfunktionen in 36 hervor. Durch eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung und nachfolgende 1,2-Wasserstoffverschiebung wird der Cyclopentadienring gebildet, während das zweite Cyclopropyliden zum Allen kollabiert. Eine Entscheidung darüber, in welcher Reihenfolge diese beiden Prozesse ablaufen (s. Schema 80, Weg a oder b), ist nicht möglich.

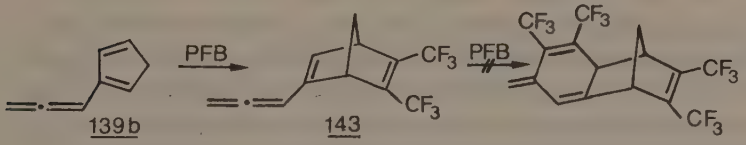
Schema 80:



Wie bei allen substituierten Cyclopentadienen sind für die Propadienylcyclopentadiene (139) bzw. für die (2,2-Dibromcyclopropyl)cyclopentadiene (152) (Weg b) schnelle 1,5-Wasserstoffverschiebungen zu erwarten [40], die eine Vorhersage des Isomerenverhältnisses von 139 nicht zulassen [pp]. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist ein Gemisch von 1- und 2-Propadienylcyclopentadien (139a, 139b) zu erwarten, was durch die Abfangaddukte 142 und 143 bestätigt wurde.

Auch im Falle von 143 ist wieder die Reaktionsträgheit der Enalleneinheit gegenüber dem Dienophil festzustellen. Die in Analogie zur Bildung von 43 aus 2-Vinylcyclopentadien (21b) denkbare Reaktion von 143 mit einem zweiten Dienophil-Molekül fand nicht statt.

Schema 81:



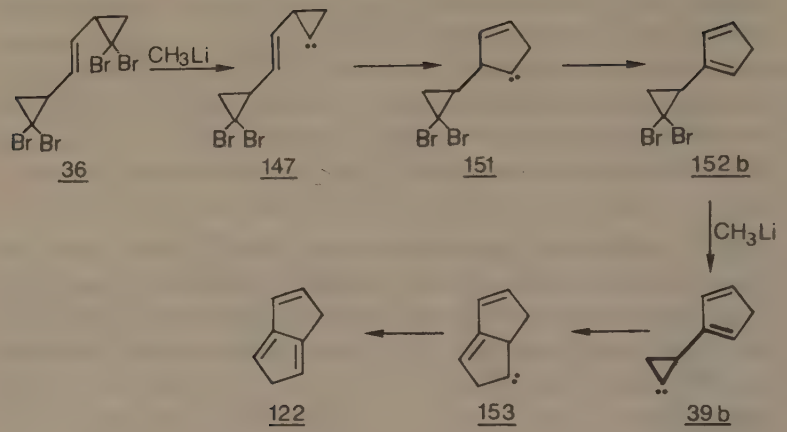
139b 143

Das Hauptprodukt der Reaktion von 36 mit Methyllithium stellt 1,5-Dihydropentalen (122) dar, das Produkt einer zweifachen Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoff- und nachfolgender 1,2-Wasserstoffverschiebung. Der Gesamtprozeß, der zur Anellierung von zwei Fünfringen führt, kann in folgende Teilschritte zerlegt werden (s. Schema 82).

---

pp) Infolge der basischen Reaktionsbedingungen (überschüssiges Methyllithium) bzw. der wäßrigen Aufarbeitung des Produktgemisches sind noch Deprotonierungs- und Reprotonierungsprozesse in Betracht zu ziehen.

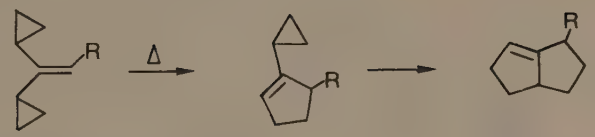
Schema 82:



Das erste Moläquivalent Methyllithium überführt 36 in das Carben 147, das zu 151 umlagert. Die 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffatoms ergibt 152b, das mit einem zweiten Moläquivalent Methyllithium das Carben 39b liefert. 39b bietet durch seine integrierte Vinylcyclopropylideneinheit die Möglichkeit einer erneuten Carben-Carben-Umlagerung zu 153. Die abschließende 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffs führt zu 1,5-Dihydropentalen (122). Für diese Reaktionssequenz wurde von uns der Begriff Tandem-Carben-Carben-Umlagerung vorgeschlagen [104].

Sie kann genauso, wie die Vinylcyclopropyliden-Cyclopentenyliden-Umlagerung der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung gegenübergestellt wurde (s. S. 4), mit der zweifachen Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung von 154a bzw. 154b [108] und 155 [109] verglichen werden. Diese Reaktionen zum Bicyclo[3.3.0]-Gerüst erfordern jedoch entsprechend hohe Temperaturen (ca. 400°C bzw. 575°C) (s. Schema 83).

Schema 83:



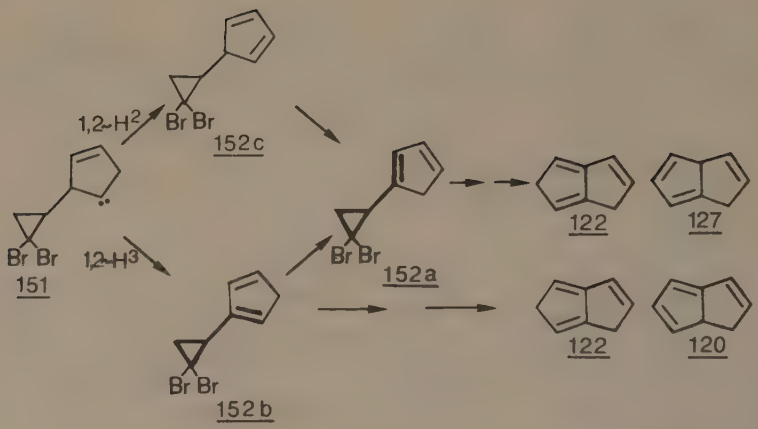
154a : R=H
154b : R=Vinyl

155 R= $Si(CH_3)_3$

Im oben dargestellten Reaktionsschema (s. Schema 82) wurde beim letzten Schritt 153 → 122 außer acht gelassen, daß in 153 auch eine 1,2-Verschiebung eines sekundären Wasserstoffatoms, die zu 1,6a-Dihydropentalen (120) führt, denkbar ist, wenn sie auch weniger wahrscheinlich ist.

Außerdem wurden Reaktionsverzweigungen nicht berücksichtigt. Sie können z. B. dadurch entstehen, daß sich das primäre umgelagerte Carben 151 durch 1,2-Verschiebung eines sekundären Wasserstoffatoms stabilisiert. Das daraus resultierende 5-(2,2-Dibromcyclopropyl)cyclopentadien (152c) kann ebenso wie das aus der 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffatoms hervorgehende 2-(2,2-Dibromcyclopropyl)cyclopentadien (152b) durch rasche 1,5-Wasserstoffverschiebung zu 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)cyclopentadien (152a)isomerisieren. 152a ist ebenfalls für die zweite Stufe der Carben-Carben-Umlagerung geeignet, da es - wie 152b - über ein integriertes 1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan-System verfügt. 152a sollte wiederum zwei Dihydropentalene liefern, und zwar das 1,5- und das 1,3a-Isomer 122 und 127 (s. Schema 84).

Schema 84:

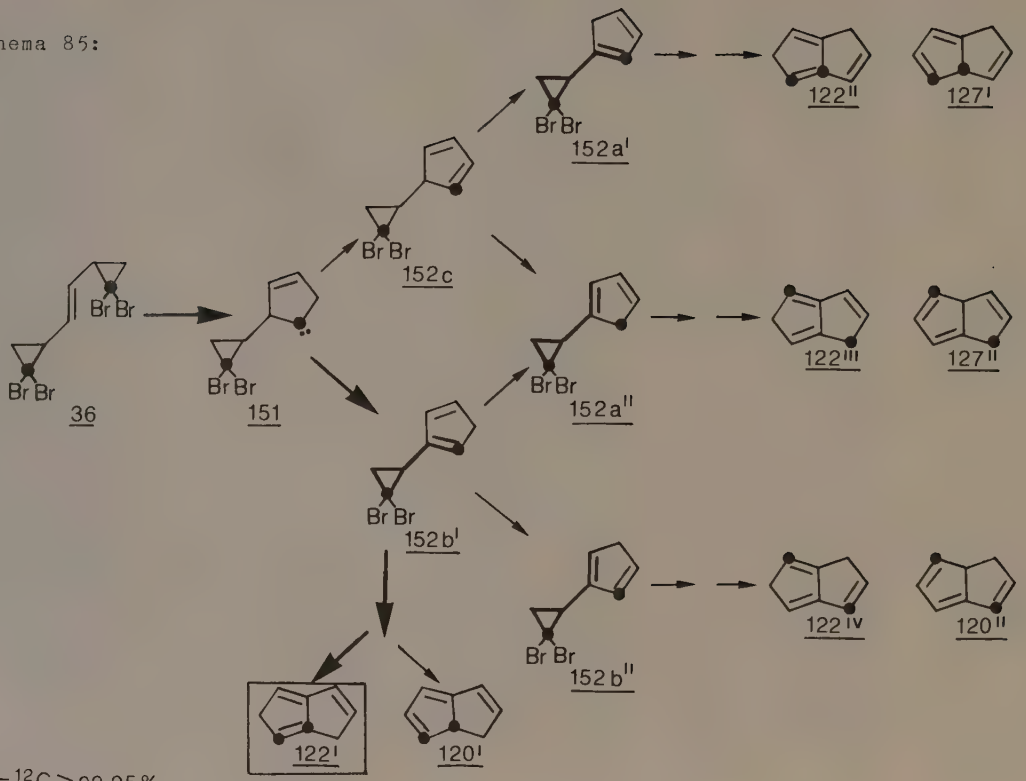


Vor dem Hintergrund der mechanistisch möglichen Bildung unterschiedlicher Dihydropentalene gewinnt das Markierungsexperiment eine besondere Bedeutung. Ausgehend von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen, in dem die beiden späteren Carbenkohlenstoffatome ^{12}C-markiert sind, sind intermediär vier unterschiedlich markierte 1- und 2-(2,2-Dibromcyclopropyl)cyclopentadiene (152a', 152a'', 152b', 152 b'') denkbar. Diese können mit dem zweiten Moläquivalent Methyllithium zu vier 1,5- (122), zwei 1,3a- (127) und zwei 1,6a-Dihydropentalenen (120) abreagieren [qq] (s. Schema 85).

---

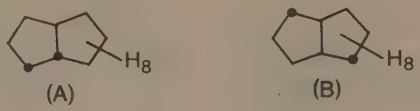
qq) Umwandlungen dieser primär entstehenden Dihydropentalene untereinander durch 1,5-Wasserstoffverschiebungen wurden nicht berücksichtigt.

Schema 85:


Br Br
36
Br Br
151
Br Br
152c
Br Br
152a'
Br Br
152a''
Br Br
152b'
Br Br
152b''
122'
120'
122''
127'
122'''
127''
122'v
120''
● = ^{12}C > 99,95 %

Diese in Schema 85 wiedergegebenen acht Dihydropentalene weisen lediglich zwei Markierungsmuster, (A) und (B), auf:

Schema 86:

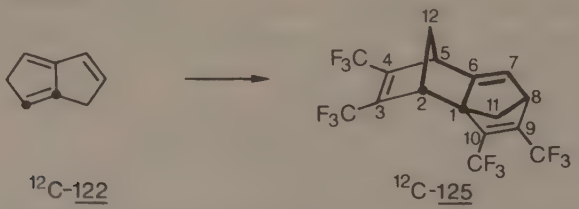


(A) (B)

Markierungsmuster (A) resultiert aus den (2,2-Dibromcyclopropyl)cyclopentadienen, bei denen sich ein markiertes Kohlenstoffatom in der Doppelbindung des integrierten Vinylcyclopropan-Sytems befindet (152a', 152b'). (B) tritt dagegen auf, wenn das markierte Kohlenstoffatom eine der anderen Ringpositionen einnimmt (152a'', 152b'').

Da im ^{13}C-NMR-Spektrum des ^{12}C-markierten PFB-Adduktes von 1,5-Dihydropentalen ^{12}C-125 die eine der beiden markierten Positionen (73.9 ppm) eindeutig C-1 zuzuordnen war (s. S. 90), ergibt sich aus den oben gemachten Überlegungen zwangsläufig, daß nur Markierungsmuster (A) zutrifft und deshalb die zweite markierte Position in ^{12}C-125 (bei 45.5 ppm) nur C-2 sein kann [rr].

Schema 87:



^{12}C-122 ^{12}C-125

rr) Die auch mit diesem Markierungsmuster zu vereinbarende zweite Position C-11 in ^{12}C-125 ist auf Grund des ^{13}C-NMR-Spektrums (Triplett im "off-resonance"-Spektrum würde erwartet) auszuschließen. Markierungsmuster (B) entspräche den Positionskombinationen C-5/C-11 oder C-2/C-7 für die markierten Kohlenstoffatome in ^{12}C-125, was ebenfalls nicht mit den ^{13}C-NMR-Daten zu vereinbaren ist.

Das vollständige Fehlen der Absorptionen für C-1 und C-2 im ^{13}C-NMR-Spektrum von ^{12}C-125 liefert eine eindrucksvolle Bestätigung des in Schema 85 aufgezeichneten direkten Weges von 36 über 2-(2,2-Dibromcyclopropyl)cyclopentadien (152b') zu 1,5-Dihydropentalen (122'). 1,5-Wasserstoffverschiebungen, wie sie in Schema 85 dargestellt sind, spielen damit in der Reaktionssequenz 36 → 122 keine Rolle [ss]. Durch zwei konsekutive Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoff- und anschließender 1,2-Wasserstoffverschiebung werden zwei Kohlenstoffatome, die im Edukt 36 durch fünf C-C-Bindungen voneinander getrennt sind, in einem Syntheseschritt direkt miteinander verknüpft.

3.5.2. Reaktion von cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (37) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit Perfluor-2-butin

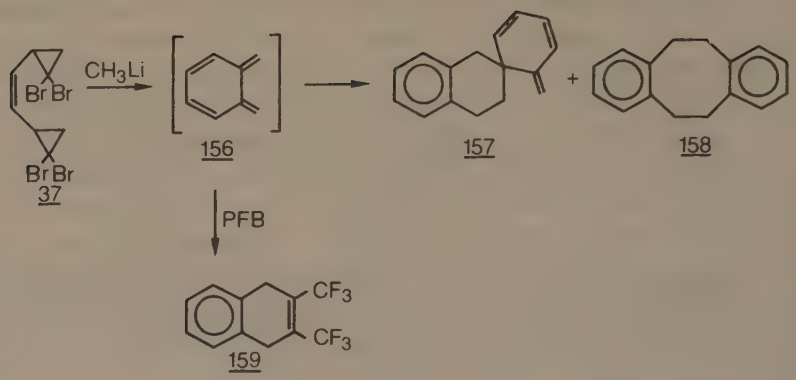
Die Reaktion von cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (37) [26a] mit Methyllithium bei -30°C lieferte ein völlig anderes Ergebnis als die des trans-Isomers 36. Die Kohlenwasserstoffe 122, 139a und 139b konnten nicht nachgewiesen werden, stattdessen wurden das [4+2]- und das [4+4]-Dimere des o-Chinodimethans (156) gebildet (157 : 158 = 94 : 6).

Behandelte man das rohe Reaktionsgemisch bei tiefer Temperatur mit überschüssigem Perflour-2-butin (PFB), so wurde als Hauptprodukt 2,3-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydronaphthalin (159) isoliert. Die Bildung von Dihydropentalen-Abfangaddukten wie 123, 124, 125 und 129 konnte ausgeschlossen werden.

---

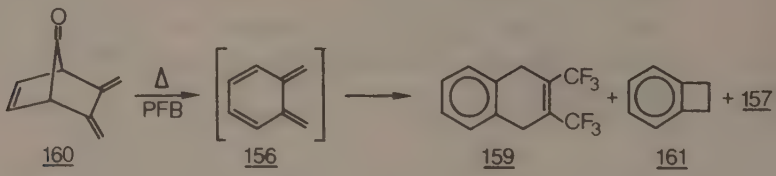
ss) Die 1,2-Verschiebung eines sekundären Wasserstoffatoms im Carben 153 (s. Schema 82, S. 94) findet nicht statt, denn 1,6a-Dihydropentalen (120) konnte nicht in Form seines Adduktes 123 nachgewiesen werden.

Schema 88:



Die Identifizierung von 159 erfolgte u. a. mit Hilfe einer auf unabhängigem Wege hergestellten Vergleichsprobe. Dazu stellte man o-Chinodimethan (156) durch pyrolytische Decarbonylierung von 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en-7-on (160) dar [110]. Die Reaktion wurde in Gegenwart von PFB durchgeführt. Der größte Teil des o-Chinodimethans (156) konnte in Form von 159 abgefangen werden, daneben traten noch Ringschluß zu Benzocyclobuten (161) und Dimerisierungen ein.

Schema 89:



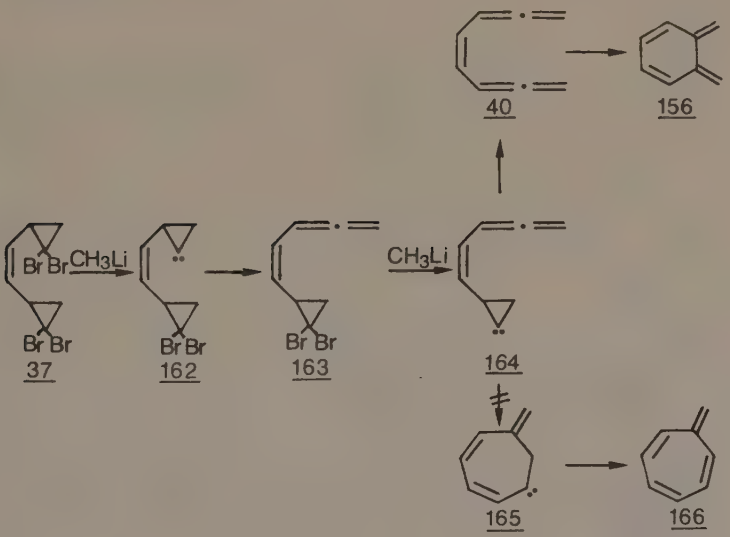
Es war zu erwarten, daß ein analoges Umlagerungsverhalten, wie es für 36 beobachtet wurde, beim cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (37) nicht auftrat. Die Argumente, die bei der Reaktion des cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropans (18) mit Methyllithium gegen eine Carben-Carben-

Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung sprachen und zur Erklärung des regioselektiven Verhaltens der beiden konfigurationsisomeren Carbene 17 und 19 angeführt wurden (s. 3.3.), sollten auch für 37 zutreffend sein.

Für die Umsetzung von 37 mit Methyllithium ist das intermediäre Auftreten von o-Chinodimethan (156) charakteristisch, das sich in der Bildung seiner beiden Dimeren 157 und 158 und des PFB-Abfangadduktes 159 dokumentiert.

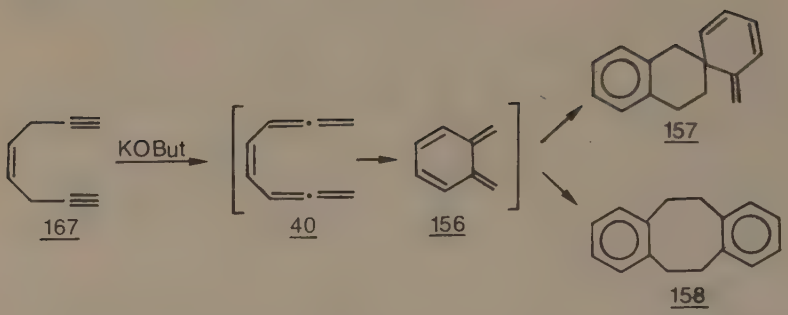
o-Chinodimethan (156) geht durch elektrocyclischen Ringschluß aus cis-1,2,4,6,7-Octapentaen (40) hervor, dem Produkt einer zweifachen Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung.

Schema 90:



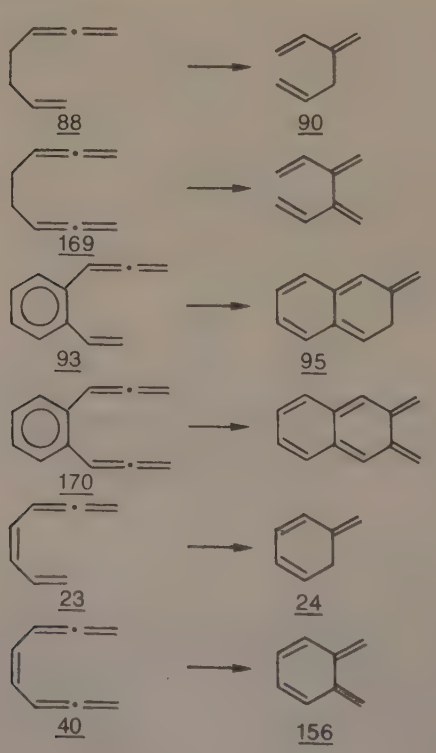
Die Reaktion 40 → 156 → 157+158 ist aus der Literatur[111)] bekannt. Sondheimer ging von cis-Oct-4-en-1,7-diin (167) aus und fand ein Dimerenverhältnis (157 : 158 = 93 : 7), das in guter Übereinstimmung mit dem bei der Reaktion von 37 beobachteten steht [111b)].

Schema 91:



Eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für den elektrocyclischen Ringschluß von cis-1,2,4,6,7-Octapentaen (40) zu 156 ist unter Berücksichtigung der Daten in Schema 92 möglich.

Schema 92:



E_a [kcal/mol]	Ref.
28.5	90)
23.5	112a)
19.7	92)
17.6 *	111c)
ca. 16.5	d.A.
ca. 11.5–14.5	d.A.

* Dieser Wert wurde aus der in Lit. [111c] angegebenen Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ = 16 min (T = 30°C) bestimmt.

Beim Übergang von 1,2,6-Heptatrien (88) zum 1,2,6,7-Octatetraen (169) wird die Aktivierungsenergie für die [3,3]-Umlagerung durch die zusätzliche Alleneinheit um 5.0 kcal/mol abgesenkt, bei den benzanellierten Systemen 93 und 170 beträgt die Differenz nur noch ca. 2 kcal/mol. Dementsprechend dürfte die Aktivierungsenergie für den Ringschluß 40 → 156 um ca. 2 - 5 kcal/mol niedriger sein als die für die Umlagerung 23 → 24. Der grob geschätzte Wert liegt somit im Bereich von 11.5 - 14.5 kcal/mol.

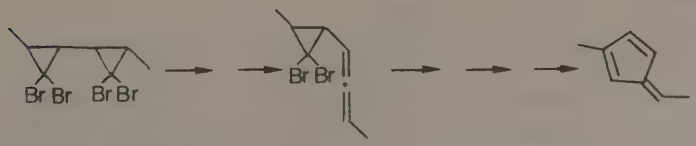
Das nach einmaliger Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung intermediär auftretende 2-(1,3,4-Pentatrienyl)cyclopropyliden (164) stellt ein um die endständige Doppelbindung der Allengruppe verlängertes cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden dar. Damit ist die Möglichkeit einer Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung auf dieser Stufe in Betracht zu ziehen. Sie würde zum 6-Methylencyclohepta-2,4-dienyliden (165) führen, das sich durch 1,2-Wasserstoffverschiebung zum Heptafulven (166) stabilisiert [tt]. Für einen solchen Reaktionsweg gab es keine Hinweise; eine charakteristische Rotfärbung, die auf die Anwesenheit von Heptafulven (166) zurückzuführen wäre [112b)c)], wurde nicht beobachtet (s. Schema 90).

Stellt man das reaktive Verhalten der Carbene, die bei der Umsetzung von trans- und cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)-ethen (36 und 37) mit Methyllithium erzeugt wurden, ver-

---

tt) Eine analoge Reaktionssequenz, in der eine Cyclopropyliden-Allen- und eine Carben-Carben-Umlagerung - jedoch mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung - nacheinander ablaufen, ist bekannt [10].

Schema 93:

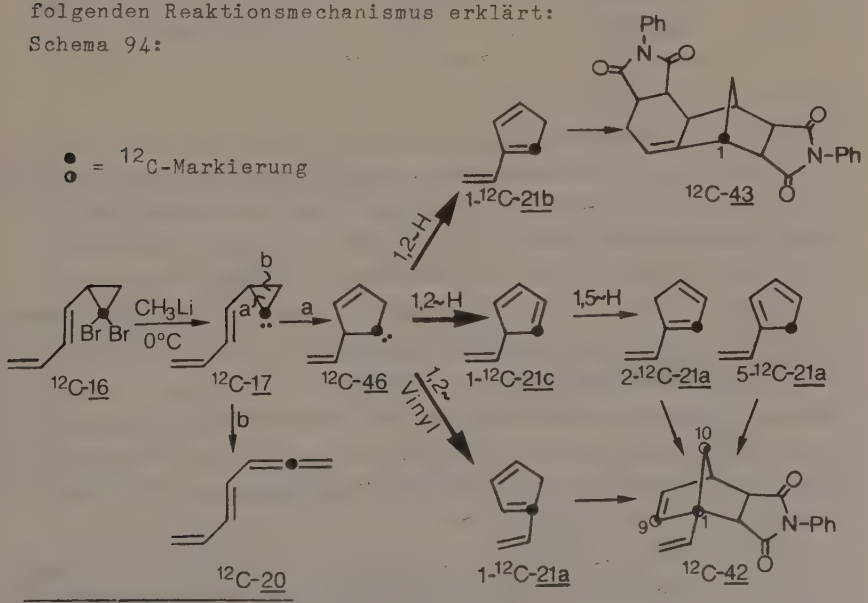


gleichend gegenüber, so stellt man eine analoge Regiospezifität wie bei den konfigurationsisomeren Monoaddukten 16 und 18 fest. Das trans-Isomer 36 reagiert sowohl unter zweifacher Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung und unter zweifacher Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffwanderung als auch unter einer Kombination dieser beiden Reaktionstypen ab. Beim cis-Isomer 37 findet nur eine zweifache Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung statt. Produkte, die aus Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3- bzw. 1,5-Kohlenstoffverschiebung und Folgereaktionen resultieren, wurden nicht beobachtet.

4. Zusammenfassung*

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Aufschlüsse über den Mechanismus der Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3- bzw. 1,5-Kohlenstoffverschiebung in trans- bzw. cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17 bzw. 19) zu erhalten. Zusätzlich sollte ausgehend von trans- und cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)-ethen (36 und 37) in der Reaktion mit Methyllithium die Möglichkeit konsekutiver Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung als ein Weg zur Bildung und Anellierung von Cyclopentanstrukturen geprüft werden.

Nach Reaktion von trans-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-16) (^{12}C > 99.95%) mit Methyllithium und anschließender Umsetzung mit N-Phenylmaleinsäureimid (NPMSI) wurden die Abfangaddukte ^{12}C-42 und ^{12}C-43 ^{13}C-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Lage der ^{12}C-Markierungen wurde durch folgenden Reaktionsmechanismus erklärt:
Schema 94:



* Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits publiziert:
U.H. Brinker, I. Fleischhauer, Angew. Chem. 92, 314 (1980), und Tetrahedron Symposia-in-Print, Tetrahedron 37, 4495 (1981)

trans-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (17) lagert unter Bruch der am Carbenkohlenstoff anliegenden Cyclopropylidenbindung a und 1,3-Kohlenstoffverschiebung zu 2-Vinylcyclopent-3-en-1-yliden (46) um. 46 stabilisiert sich auf drei Wegen:

a) 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffatoms führt zu 2-Vinylcyclopentadien (21b), das mit NPMSI in Form des in C-1 markierten 2:1-Adduktes ^{12}C-43 abgefangen wird.

b) 1,2-Verschiebung eines sekundären Wasserstoffatoms ergibt zunächst 5-Vinylcyclopentadien (21c). Durch schnelle 1,5-Wasserstoffverschiebungen geht 21c in die 1-Vinylcyclopentadiene 2-^{12}C-21a und 5-^{12}C-21a über.

c) 1,2-Vinylverschiebung liefert in C-1 markiertes 1-Vinylcyclopentadien (1-^{12}C-21a).

Die aus den beiden zuletzt genannten Wegen resultierenden 1-Vinylcyclopentadiene 1-^{12}C-21a, 2-^{12}C-21a und 5-^{12}C-21a werden zu annähernd gleichen Teilen gebildet. Im 1:1-Addukt ^{12}C-42 sind deshalb die Kohlenstoffatome C-1, C-9 und C-10 jeweils zu ungefähr einem Drittel ^{12}C-markiert.

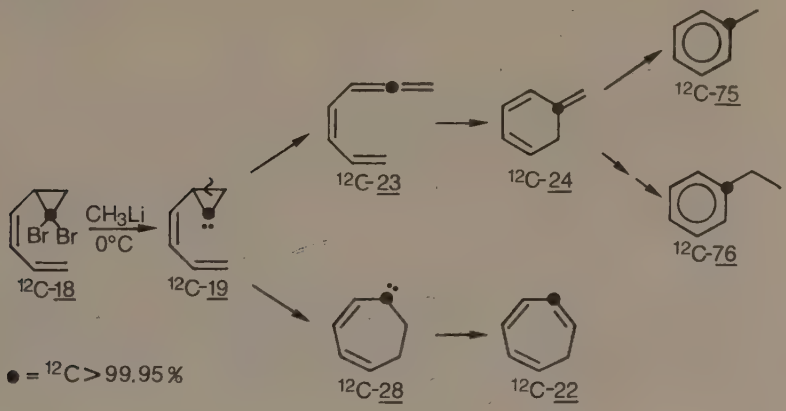
Mit der Carben-Carben-Umlagerung 17 → 46 konkurriert die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung von 17 unter Bindungsbruch b zu trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20). Das Verhältnis der beiden Prozesse ist temperaturabhängig. Die Differenzen ihrer Aktivierungsenthalpien und -entropien konnten abgeschätzt werden. Bei tiefen Temperaturen überwiegt die Carben-Carben-Umlagerung, bei höheren Temperaturen (> 0°C) die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung.

Erzeugte man 17 durch Pyrolyse der entsprechenden gem. Bromtrimethylstannyl-Verbindung 50, so fand infolge der hohen Reaktionstemperatur (bis 260°C) nur noch die Allenbildung statt.

Die Entstehung der Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) war auch nicht zu beobachten, wenn man 17 aus der N-Nitrosoharnstoff-Vorstufe 67 generierte. Während das Allen 20 nachgewiesen werden konnte, wird das Fehlen der Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) dadurch verständlich, daß sie sich unter den

Reaktionsbedingungen zersetzten.

Die Umsetzung von cis-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-18) mit Methyllithium wurde zur Klärung des reaktiven Verhaltens von cis-2-(1,3-Butadienyl)-cyclopropyliden (19) durchgeführt.
Schema 95:



Die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung liefert cis-1,2,4,6-Heptatetraen (23), das IR-spektroskopisch ($\tau_{1/2}$≈80 s, 25.5 °C) nachgewiesen werden konnte. Schneller elektrocyclischer Ringschluß führt zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (24), das für die Bildung der aromatischen Produkte 75 und 76 verantwortlich ist.

19 geht keine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung ein. Die Bildung von Cycloheptatrien (22) ist im Einklang mit einer Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung in 19 unter Öffnung der dem Carbenkohlenstoffatom gegenüberliegenden Cyclopropylidenbindung. Das umgelagerte Carben 28 stabilisiert sich durch 1,2-Wasserstoffverschiebung zu 22, in dem C-2 das vormalige Carbenkohlenstoffatom des Ausgangscarbens 19 repräsentiert.

Auch im Falle von 19 ist das Verhältnis der Produkte der Cyclopropyliden-Allen- (19 → 23) und der Carben-Carben-Umlagerung (19 → 28) temperaturabhängig. Mit Erhöhung der

Temperatur steigt der Anteil der aus der Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung resultierenden Produkte. Die Differenzen der Aktivierungsenthalpien und -entropien der konkurrierenden Prozesse wurden abgeschätzt.

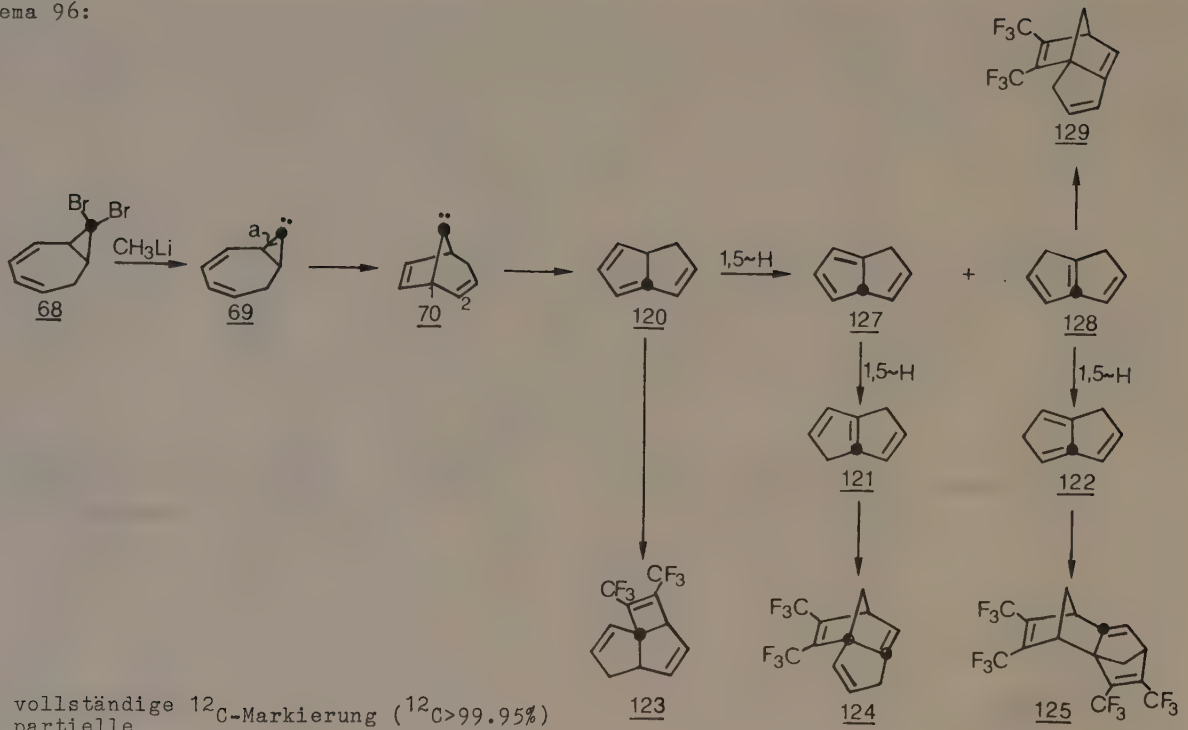
Bei der Pyrolyse der gem. Bromtrimethylstannyl-Verbindung 104 entstand überwiegend Toluol (75). Die Bildung von Cycloheptatrien (22) durch Umlagerung des bei hoher Temperatur (220°C) erzeugten cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (19) war nicht eindeutig.

Die bei der Carben-Carben-Umlagerung des trans- und cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (17 und 19) formulierten unterschiedlichen Mechanismen des Bindungsbruches führten zur erneuten Untersuchung des reaktiven Verhaltens des Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-ylidens (69). 69 stellt ein System mit integrierter cis-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden-Einheit dar. Die Bildungsweise der Umlagerungsprodukte von 69 konnte mit Hilfe der ^{12}C-Markierung des Dibromcarbenadduktes 68 geklärt werden (s. Schema 96).

Die Carben-Carben-Umlagerung von 69 unter Öffnung der am Carbenkohlenstoffatom anliegenden Bindung a und 1,3-Kohlenstoffverschiebung führt zu Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-yliden (70). 70 stabilisiert sich durch 1,2-Vinylverschiebung der C-1-C-2-Bindung zu 1,6a-Dihydropentalen (120), das durch 1,5-Wasserstoffverschiebungen u. a. zu 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalen (121, 122, 128) isomerisiert. Die Lage der Markierung in 120, 121 und 122 wurde anhand der ^{13}C-NMR-Spektren ihrer Perfluorbutin- (PFB-)Addukte 123, 124 und 125 bestimmt.

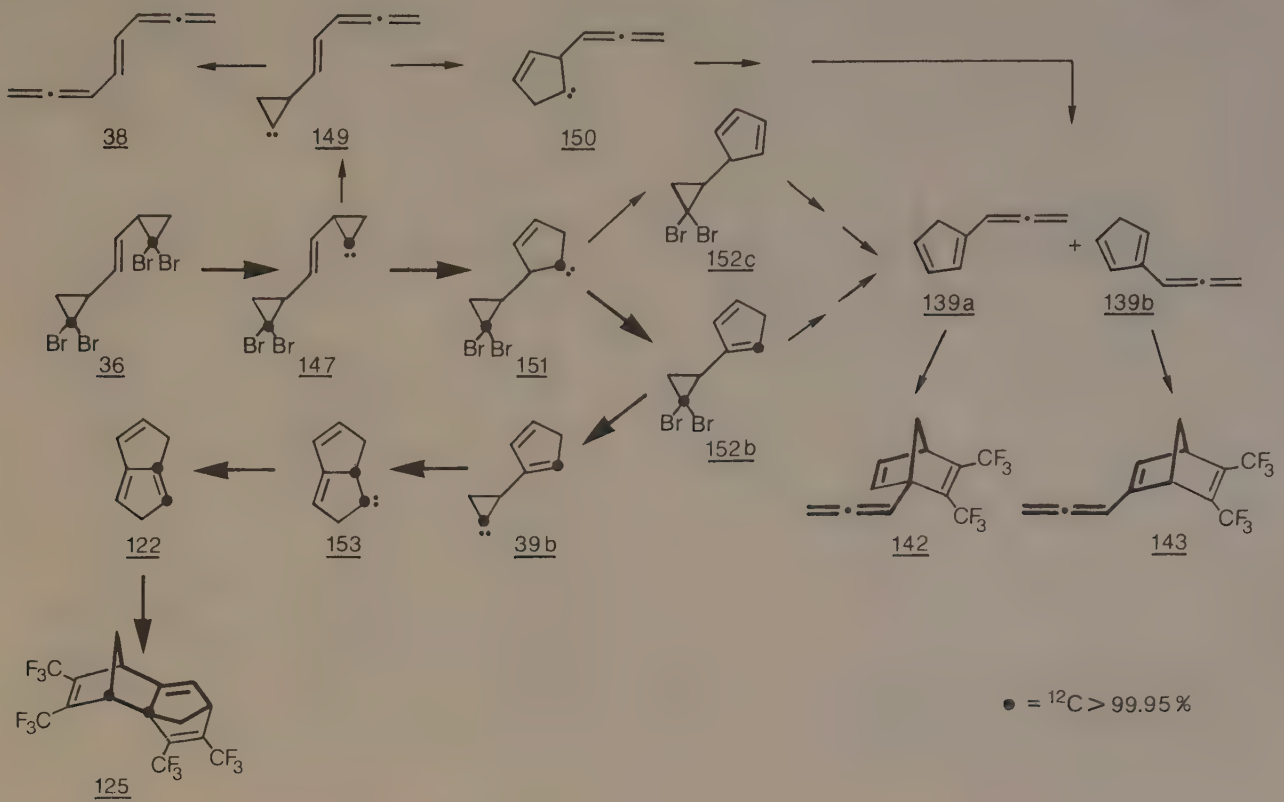
Umsetzung von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) mit 2 Moläquivalenten Methyllithium ergab trans-1,2,4,6,7-Octapentaen (38), 1- und 2-Propadienylcyclopentadien (139a, 139b) und 1,5-Dihydropentalen (122). Die Bildungsweisen dieser Produkte sind in Schema 97 skizziert (s. S. 110).

Schema 96:



● = vollständige ^{12}C-Markierung (^{12}C>99.95%)
◐ = partielle

Schema 97:


38
149
150
Br Br
Br Br
36
Br Br
147
Br Br
151
Br Br
152c
Br Br
152b
139a
+
139b
CF3
CF3
142
CF3
CF3
143
122
153
39b
F3C
F3C
CF3
CF3
125
• = 12C > 99.95 %

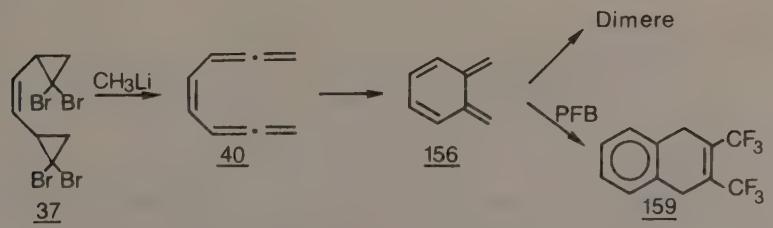
38 resultiert aus einer zweifachen Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung. Das Entstehen der Propadienylcyclopentadiene (139a, 139b), die in Form ihrer PFB-Diels-Alder-Addukte 142 und 143 isoliert wurden, ist auf eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoff- und anschließender 1,2-Wasserstoffverschiebung sowie eine zusätzliche Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zurückzuführen.

Die Bildung von 1,5-Dihydropentalen (122) - isoliert als 2:1-PFB-Addukt 125 - kann durch zwei nacheinander ablaufende Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3-Kohlenstoff- und nachfolgender 1,2-Wasserstoffverschiebung erklärt werden. Die erste Carben-Carben-Umlagerung und 1,2-Wasserstoffverschiebung schaffen die strukturellen Voraussetzungen für eine Wiederholung dieser Reaktionsfolge (Tandem-Carben-Carben-Umlagerung).

Die Sequenz 36 → 122 konnte durch ^{12}C-Markierung bestätigt werden. Die beiden geminal dibromsubstituierten Kohlenstoffatome in 36, durch fünf C-C-Bindungen getrennt, sind in 122 direkt miteinander verknüpft.

Bei der Reaktion von cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (37) mit Methyllithium konnten dagegen keine aus Carben-Carben-Umlagerungen resultierenden Produkte nachgewiesen werden. Hier steht das intermediäre Auftreten von o-Chinodimethan (156) im Mittelpunkt, das sich in der Bildung seiner Dimeren und des PFB-Abfangadduktes 159 dokumentiert. 156 kann als Ringschlußprodukt des aus einer zweifachen Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung hervorgehenden cis-1,2,4,6,7-Octapentaens (40) aufgefaßt werden.

Schema 98:



37 40 156 159

Das regiospezifische Umlagerungsverhalten der durch Umsetzung der Bisdibromcarbenaddukte 36 und 37 mit Methyllithium erzeugten Carbene entspricht dem reaktiven Verhalten der konfigurationsisomeren Carbene 17 und 19, die aus den Monodibromcarbenaddukten 16 und 18 erhalten wurden.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines: Geräte, Betriebsbedingungen, Auswertung der Spektren

5.1.1. Analytische Gaschromatographie:

Geräte: Perkin-Elmer F-20 und F-22

Trägergas: Stickstoff, Eingangsdruck: 0.3 - 2.5 atm, Durchfluß: ca. 1 ml/min, Teilerverhältnis = 1 : 200

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)

Säulen: Glaskapillarsäulen, Durchmesser: 0.20 - 0.38 mm, Länge und Belegungsmaterial jeweils einzeln angegeben

Säulentemp.: angegeben bei den jeweiligen Analysen

Injektor- und Detektortemp.: 20 - 60°C über der Säulentemp.

Auswertung der Gaschromatogramme:
Die Retentionszeiten sind angegeben in Minuten vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakmaximum. Die Identifizierung der Komponenten erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben, die unmittelbar vor oder nach der entsprechenden Analyse bestimmt wurden. Die relativen Produktanteile wurden über die Flächenverhältnisse der Peaks mit Hilfe folgender elektronischer Integratoren ermittelt: Dialog 308 Computing Integrator, Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator, Hewlett-Packard 3370/1B. Die Absolutausbeuten wurden durch Zugabe einer genau abgemessenen Menge einer geeigneten Standardsubstanz ermittelt, deren Peakfläche mit der der Produkte verglichen wurde.

5.1.2. Präparative Gaschromatographie:

Geräte: Varian Aerograph 90-P und 920

Trägergas: Helium oder Stickstoff, Durchflußgeschwindigkeiten jeweils bei den Trennungen angegeben

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Säulen: gepackte Stahl- oder Glassäulen, Durchmesser: 9 mm, Trägermaterial: Chromosorb P, Phasenmate-

rial, Säulenlänge und Säulentemperatur jeweils bei den Trennungen angegeben

Injektor- und Detektortemp.: jeweils 20 - 40°C über der Säulentemp.

Die angegebenen Retentionszeiten beziehen sich auf die Zeitspanne zwischen Einspritzung und Peakanstieg.

5.1.3. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC):

Pumpe: Constametric II (Milton Roy Company)
Detektor: Waters Associates Differential Refractometer R 401
Säule: Kieselgel Si60-5µm (Machery-Nagel),25x1.5 cm
Lösungsmittel: n-Hexan

5.1.4. Infrarotspektroskopie (IR):

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 257 (Meßbereich: 4000 - 625 cm^{-1})

Die Substanzen wurden als Film, in Lösung oder als KBr-Preßling vermessen. Es sind jeweils nur die intensivsten Banden und solche, die für die betreffende Molekülstruktur charakteristisch sind, angegeben. Bandenintensität und -form werden nicht gekennzeichnet.

5.1.5. UV-Spektroskopie:

Gerät: Varian Cary 17
Schichtdicke der Küvetten: 1.000 cm

5.1.6. ^{1}H-NMR-Spektroskopie:

Geräte: Varian A-60 (60 MHz),
Varian T 60 (60 MHz),
Bruker WP-80 (80 MHz),
Bruker WM-250 (250 MHz)

Die Resonanzlagen sind auf der δ-Skala in ppm angegeben und beziehen sich auf TMS als inneren Standard. Zur Kennzeichnung der Signalformen werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, mc = bei ... zentriertes Multiplett, br. = breit, dd = in ein Dublett aufgespaltenes Dublett, td = in

ein Triplett aufgespaltenes Dublett, usw.

Beim Vorliegen von AB-Systemen werden die Teilsysteme jeweils als Dublett behandelt.

Die gemessenen Kopplungskonstanten J (in Hz) werden auf ganzzahlige Werte auf- bzw. abgerundet.

5.1.7. ^{13}C-NMR-Spektroskopie:

Gerät: Bruker WM-250 (62.9 MHz)
Die Spektren wurden für Verbindungen mit natürlichem ^{13}C-Gehalt und für solche, bei denen in bestimmten Positionen der ^{13}C-Gehalt abgereichert war (^{12}C > 99.95%), aufgenommen. Wenn nicht anders gekennzeichnet, beziehen sich die Angaben der Signalformen (Abkürzungen wie unter 5.1.6.) auf die Multiplizität der Signale im "off-resonance"-Spektrum (^{13}C-^{1}H-Kopplung). In den Fällen, wo die Signalintensitäten von Interesse waren, wurden die Werte verwendet, die elektronisch registriert worden waren.

5.1.8. Massenspektroskopie (MS):

Gerät: Varian MAT CH 5 (für GC/MS-Kopplung in Kombination mit Gaschromatograph Perkin-Elmer F-20)
Ionisationspotential: 70 eV
Auswertung der Massenspektren: Es sind nur die wichtigsten Fragmentionen aufgeführt. Die Intensitätsangaben (in %) beziehen sich auf den jeweiligen Basispeak (100%).

5.1.9. Elementaranalysen (EA):
Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz, 8640 Kronach, ausgeführt.

5.1.10. Schmelz- und Siedepunkte (Smp., Sdp.):

Die Schmelz- und Siedepunkte der beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert. Es wurde eine Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) verwendet.

5.2. Synthesen und Umsetzungen zu 3.1.

5.2.1. ^{12}C-Deuterobromoform aus ^{12}C-Deuterochloroform [36]

6.4 g (53.1 mmol) $^{12}CDCl_3$ (E. Merck, Darmstadt [uu]), ^{12}C > 99.95%) wurden mit 38 g (0.35 mol) Ethylbromid und 1.1 g (8.3 mmol) Aluminiumtrichlorid 6 h unter leichtem Rückfluß (50°C) erhitzt. Dann destillierte man bei 50°C das überschüssige Ethylbromid ab, verdünnte den Rückstand mit ca. 10 ml Methylenchlorid und wusch ihn mit Wasser (4x20 ml) und mit 20 ml einer gesättigten $NaHCO_3$-Lösung. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ entfernte man das Lösungsmittel. Man erhielt 9.7 g Rohprodukt, das nach gaschromatographischer Analyse (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 90°C) aus $^{12}CDCl_2Br$, $^{12}CDClBr_2$ und $^{12}CDBr_3$ im Verhältnis 1:14:85 bestand. Nach präparativer GC (Glassäule, 4.5 m, SE 52 auf Chromosorb P, 45/60 mesh, 120°C, 100 ml He/min, Ret.-Zeit: 23 min) isolierte man 6.8 g (50%) $^{12}CDBr_3$ mit einer Reinheit von 99.5% (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 90°C). Die charakteristische IR-Bande ν_{C-D} = 2258 cm^{-1} stimmte mit dem Literaturwert überein [113].

5.2.2. trans-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-16)

1.21 g (15.1 mmol) trans-1,3,5-Hexatrien (41) in 30 ml wasserfreiem Pentan wurden in der schon beschriebenen Weise [26a] (s. auch S. 161) mit 5.10 g (45.5 mmol) K-tert-Butoxid und 5.75 g (22.7 mmol) $^{12}CDBr_3$ (^{12}C > 99.95%) umgesetzt. Es wurden 1,26 g (5.0 mmol) ^{12}C-16 (Ausbeute: 33%, Reinheit: 97%, Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 90°C) und 1.38 g (3.3 mmol) trans-1,2-Bis([2-^{12}C]-2,2-dibromcyclopropyl)ethen (^{12}C-36) (Ausbeute: 21%) als Öl isoliert.

Die spektroskopischen Daten von 16 und 36 sind auf S. 162/163 aufgeführt.

---

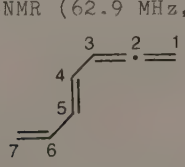
uu) Wir danken der Fa. E. Merck für die Bereitstellung eines Teils des verwendeten $^{12}CDCl_3$.

5.2.3. Reaktion von trans-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-16) mit Methyllithium und nachfolgende Umsetzung mit N-Phenylmaleinsäureimid (NPMSI)

Ausgehend von 2.81 g (11.2 mmol) trans-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-16) wurde die Reaktion wie schon für das unmarkierte Edukt beschrieben [26a] mit 13 ml (16.7 mmol) etherischer Methyllithium-Lösung (Zugabe jedoch bei -40°C) und 1.54 g (8.9 mmol) NPMSI (gelöst in 30 ml wasserfreiem Ether) durchgeführt.

Aus dem Rohproduktgemisch wurde zunächst i. Vak. (25°C/ 0.005 Torr) trans-[2-^{12}C]-1,2,4,6-Heptatetraen (^{12}C-20) zusammen mit einer kleinen Menge Ether überkondensiert und durch präparative GC (Glassäule, SE 30, 1 m, 55°C, 100 ml He/min, Ret.-Zeit: 28 min) isoliert. Die Ausbeute betrug 20 mg (2%) (Reinheit: 98% nach GC, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60°C, Ret.-Zeit: 20.2 min). Bei der Säulenchromatographie des nicht kondensierten Rohproduktes (Quarzsäule, l = 1 m, Ø = 2.5 cm; Phasenmaterial: Kieselgel 60, 70-230 mesh, + 2% Fluorescenzindikator) erhielt man unter Verwendung von Methylenchlorid als Eluationsmittel als erste Fraktion 285 mg (10%) ^{12}C-markiertes 4-Phenyl-1-vinyl-4-azatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion (^{12}C-42) und eluierte dann mit Methanol als zweite Fraktion 80 mg (2%) ^{12}C-markiertes 7,14-Diphenyl-7,14-diazapentacyclo[9.5.1.0^{2,10}.0^{5,9}.0^{12,16}]heptadeca-2-en-6,8,13,15-tetraon (^{12}C-43). Die Substanzen ^{12}C-20, ^{12}C-42, ^{12}C-43 wurden ^{13}C-NMR-spektroskopisch vermessen und die erhaltenen Intensitätswerte der Signale mit denen in den ebenfalls registrierten ^{13}C-NMR-spektren der unmarkierten Verbindungen 20, 42 und 43 (Darstellung und spektroskopische Charakterisierung: s. [26a]) verglichen.

a) trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20):

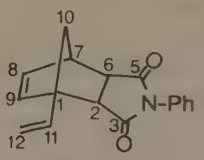


^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 77.2 (t, C-1), 93.6 (d, C-3), 116.7 (t, C-7), 128.1 (d), 131.5 (d), 136.7 (d) (C-4, C-5, C-6), 212.8 (s, C-2)

Im Spektrum von ^{12}C-markiertem trans-1,2,4,6-Heptatetraen (^{12}C-20) fehlte das Signal von C-2 bei δ = 212.8 ppm vollständig (s. Abb. 1, S. 19).

b) 42 und ^{12}C-42:

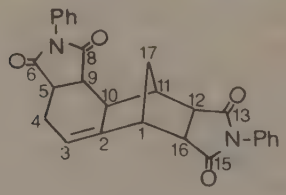
^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 45.4 (d), 47.7 (d), 49.7 (d) (C-2, C-6, C-7), 56.6 (t, C-10), 60.7 (s, C-1), 116.3 (t, C-12), 126.6 (d, 2 Ph-C), 128.5 (d, Ph-C), 129.0 (d, 2 Ph-C), 131.8 (s, Ph-C), 134.4 (d), 136.5 (d), 136.9 (d) (C-8, C-9, C-11), 175.8 (s), 176.4 (s) (C-3, C-5)



Zur Zuordnung der Signale vergl. auch Tab. 1, S. 20. Im Spektrum von ^{12}C-42 waren alle Signale von 42 vorhanden. In Tab. 8 werden die Signalintensitäten verglichen. Die Carbonylkohlenstoffe (C-3, C-5) wurden auf Grund der geringen Intensität ihrer Signale in die Auswertung nicht miteinbezogen.

c) 43 und ^{12}C-43:

^{13}C-NMR (62.9 MHz, CD_2Cl_2): δ = 23.8 (t, C-4), 38.9 (d) 40.2 (d) (C-10, C-11), 41.8 (d, C-5, C-9), 43.3 (t, C-17), 44.9 (d, C-1), 48.7 (d), 48.9 (d) (C-12, C-16), 119.4 (d, C-3), 126.8 (d, 2 Ph-C), 127.0 (d, 2 Ph-C), 129.0 (d, Ph-C), 129.3 (d, Ph-C), 129.4 (d, 2 Ph-C), 129.5 (d, 2 Ph-C), 132.3 (s, Ph-C), 132.5 (s, Ph-C), 144.3 (s, C-2), 176.1 (s), 176.7 (s), 176.9 (s), 178.5 (s) (C-6, C-8, C-13, C-15)



Zur Zuordnung der Signale vergl. Tab. 1, S. 20.

Tab. 8:

Signallage [ppm]	Signalintensität bei 42	Signalintensität bei ^{12}C-42	Verhältnis der rel. Intensitäten (^{12}C-42 : 42) * (a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	Mittelwert
45.4	8.23	14.96	1	0.98	1.11	1.02	1.02	1.11	1.04	1.03	0.99	1.04
47.7	7.88	14.66	1.02	1	1.14	1.04	1.05	1.14	1.07	1.06	1.01	1.07
49.7	8.73	14.28	0.90	0.88	1	0.91	0.93	1.00	0.94	0.93	0.89	0.92
56.6	7.58	9.84	0.72	0.70	0.79	0.73	0.72	0.79	0.74	0.74	0.70	0.74
60.7	3.78	4.28	0.63	0.61	0.70	0.63	0.63	0.69	0.65	0.65	0.62	0.65
116.3	7.68	13.67	0.98	0.95	1.09	1	1.01	1.09	1.01	1.01	0.97	1.01
126.6	13.16	23.35	0.98	0.95	1.08	1.00	1	1.09	1.02	1.01	0.97	1.01
128.5	6.92	11.30	0.90	0.88	1.00	0.92	0.91	1	0.94	0.94	0.89	0.92
129.0	12.26	21.40	0.96	0.94	1.06	0.98	0.99	1.07	1	0.99	0.95	0.99
131.8	-**	3.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
134.4	8.19	14.35	0.97	0.94	1.07	0.98	0.99	1.08	1.00	1	0.96	1.00
136.5	5.63	10.33	1.01	0.98	1.11	1.04	1.03	1.12	1.05	1.04	1	1.05
136.9	8.56	10.18	0.64	0.64	0.73	0.67	0.67	0.73	0.68	0.68	0.65	0.68

*Die Spalten (a) - (i) gelten jeweils für unterschiedliche Bezugssignale, deren Intensität gleich 1 gesetzt wurde und auf die die anderen Intensitäten bezogen wurden. Angegeben ist jeweils der Quotient der so für ^{12}C-42 und 42 ermittelten Werte. Bei der Mittelwertbildung wurde das als 1 gesetzte Intensitätsverhältnis nicht miteinbezogen (Standardabweichung: s = 0.05).

**Wert wurde nicht ausgedruckt.

Tab. 9:

Signallage [ppm]	Signalintensität bei 43	Signalintensität bei ^{12}C-43	Verhältnis der rel. Intensitäten (^{12}C-43 : 43) * (a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	Mittelwert
23.8	2.59	10.50	1	0.93	1.05	0.95	1.15	1.04	1.00	0.72	1.12	1.00
38.9	2.41	10.45	1.07	1	1.12	1.02	1.23	1.22	1.07	0.78	1.20	1.09
40.2	2.50	9.73	0.96	0.90	1	0.91	1.10	1.09	0.96	0.70	1.07	0.96
41.8	5.24	22.31	1.05	0.98	1.10	1	1.20	1.20	1.06	0.76	1.18	1.07
43.3	2.57	9.55	0.92	0.86	0.96	0.87	1	1.05	0.92	0.66	1.03	0.91
44.9	2.77	1.79	0.16	0.15	0.17	0.15	0.18	0.18	0.16	0.22	0.18	0.17
48.7	2.68	9.55	0.88	0.82	0.92	0.84	1.01	1	0.89	0.64	0.98	0.87
48.9	2.59	10.47	1.00	0.93	1.03	0.95	1.14	1.13	1	0.72	1.11	1.00
119.4	1.63	9.11	1.38	1.29	1.44	1.32	1.58	1.57	1.38	1	1.54	1.44
144.3	1.12	4.05	0.89	0.83	0.92	0.84	1.02	1.02	0.90	0.64	1	0.88

* Siehe Anm.* zu Tab. 8, S. 119. Hier gilt Entsprechendes (Standardabweichung: s = 0.08, wobei allerdings der für das Signal bei 119.4 ppm bestimmte Mittelwert als "Ausreißer" nicht berücksichtigt wurde).

Im Spektrum von ^{12}C-43 waren alle Signale von 43 vorhanden. Beim Vergleich der Intensitäten (s. Tab. 9, S. 120) wurden auf Grund der großen Anzahl der Signale die der Phenylkohlenstoffatome nicht berücksichtigt. Die Carbonylkohlenstoffatome wurden wegen ihrer geringen Intensität ebenfalls nicht miteinbezogen.

5.2.4. Pyrolyse von trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) im "Methyllithium-Rohr"

Ein 25 cm langes, mit einem Heizband umwickeltes Glasrohr (Ø = 3 cm) wurde unter Schutzgasatmosphäre mit Raschig-Ringen gefüllt, die zuvor mit Methyllithium überzogen worden waren [vv]. Das vertikal befestigte Rohr wurde am oberen Ende mit einem Septum verschlossen und am unteren Ende über einen Verbindungshahn an eine Spiralkühlfalle, die mit einer Vakuumlinie verbunden war, angeschlossen. Über Nacht wurde die gesamte Apparatur permanent evakuiert, um noch Reste des Ethers, die aus der Methyllithiumlösung stammten, zu entfernen. Nachdem die gewünschte Temperatur im Reaktionsrohr (die Temperaturmessung erfolgte über ein Thermoelement) und ein Druck von ca. 10^{-3} Torr erreicht waren, spritzte man eine genau abgewogene Menge trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) (ca. 50-150 mg) durch das Septum in das am unteren Ende abgeschlossene Rohr. Nach 20 min wurde die Spiralkühlfalle mit fl. N_2 gekühlt, um die Pyrolyseprodukte nach Öffnen des Verbindungshahnes zum "Methyllithium-Rohr" hier zu kondensieren. Nach 40-50 min wurde die Verbindung zum Rohr wieder geschlossen und der Falleninhalt im geschlossenen Vakuumsystem in einen kleinen Kolben umkondensiert. Die Pyrolyseprodukte wurden in 1 ml trockenem Ether aufgenommen, mit einer genau bestimmten Menge o-Xylol als internem Standard versetzt und gaschro-

---

vv) Dazu wurden die Raschig-Ringe in einem 100 ml-Kolben mit 20 ml einer 1.4 M etherischen Methyllithium-Lösung übergossen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und die so beschichteten Ringe unter Argon in das Pyrolyserohr gefüllt (s. auch [30]).

matographisch analysiert (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60°C). Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt ($p = 10^{-3}$ Torr).

Tab. 10:

T [°C]	Produktverhältnis Heptatetraen (20) : Vinylcyclopentadiene (21a, 21b)	abs. Ausbeute
23	keine Umsetzung	-
50	64 : 31	26%
72	69 : 25	33%
89	67 : 27	14%

Bei einer Wiederholung der Versuchsreihe mit einem anderen "Methyllithium-Rohr" wurden bei Pyrolysetemperaturen zwischen 44 und 71°C keine Vinylcyclopentadiene gefunden. Dagegen entstand trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) mit einer Ausbeute bis zu 27%. In einem Testversuch konnte gezeigt werden, daß die Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) unter den angewendeten Reaktionsbedingungen in dem betreffenden "Methyllithium-Rohr" nicht stabil waren und sich zersetzten.

5.2.5. Reaktion von trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) mit Methyllithium

a) im präparativen Maßstab:

Die Durchführung der Reaktion und Isolierung von trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) und 1- und 2-Vinylcyclopentadien (21a, 21b) sowie die spektroskopische Charakterisierung dieser Produkte wurde schon beschrieben [26].

b) im analytischen Maßstab unter Variation der Reaktionsbedingungen:

In einem 50 ml-Zweihalskolben mit Septum, Argon-Überleitung und magnetischem Rührer wurden 405 mg (1,6 mmol) trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) in 25 ml wasserfreiem Ether unter Zugabe einer kleinen Menge Hydrochinon auf 0°C (Eisbad) abgekühlt. Unter Rühren gab man mit Hilfe einer Spritze durch das Septum 1.9 ml (2.4 mmol) einer

etherischen Methyllithium-Lösung innerhalb von 30 min hinzu und rührte dann 30 min unter Kühlung weiter. Es wurde mit ca. 30 ml Eiswasser hydrolysiert, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral (2x30 ml), trocknete sie kurz über $MgSO_4$ und destillierte den größten Teil des Lösungsmittels bei Raumtemp. ab (ca. 100 Torr). Zur gaschromatographischen Bestimmung der Kohlenwasserstoffe (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C) setzte man Toluol oder o-Xylol als internen Standard dem Reaktionsgemisch zu. Das Produktverhältnis und die Ausbeute sind in Tab. 3 (S. 31) angegeben.

Die gaschromatographische Analyse bei höherer Säulentemp. (100°C) ergab, daß außer den Kohlenwasserstoffen (Gesamtanteil: 81%) noch vier höhersiedende Komponenten vorlagen, denen die Struktur der beiden Diastereomeren des 1-Brom-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropans (1%, 3%) und des 1-Brom-1-methyl-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropans (1%, 9%) zugeordnet wurden. Über syn-7-Brom-7-methylbicyclo[2.2.1]-hept-2-en als internen Standard konnte die abs. Ausbeute dieser vier Komponenten zu 5-6% bestimmt werden.

Die Reaktion wurde sowohl unter Zusatz von 338 mg (1.9 mmol) 12-Krone-4 als auch von 223 mg (1.9 mmol) TMEDA (jeweils in der Substratlösung vorgelegt) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt. Außerdem erfolgte die Durchführung auch mit halogenidfreiem Methyllithium (Ventron GmbH, Karlsruhe, Halogenidgehalt < 0.5%). Die Produktverhältnisse und die Ausbeuten finden sich in Tab. 3 (S. 31).

5.2.6. 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(trans-1,3-butadienyl)-cyclopropan (50)

2.00 g (7.94 mmol) trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) in 20 ml wasserfreiem THF wurden mit einigen Kristallen Hydrochinon versetzt und unter Überleitung eines Argonstromes auf -90 bis -95°C abgekühlt. Innerhalb von 30-40 min spritzte man durch ein Septum 6.7 ml (8.7 mmol) einer 1,4 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan zu, wobei

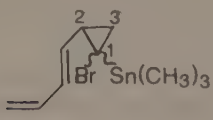
sich die Reaktionslösung dunkelblau färbte. Nach beendeter Zugabe wurde noch ca. 10 min bei tiefer Temperatur weitergerührt und dann 1.58 g (7.94 mmol) Trimethylzinnchlorid in 4 ml wasserfreiem THF langsam zugetropft. Man rührte noch 1 h bei -90°C nach und ließ die Lösung dann innerhalb von 1 h auf Raumtemp. aufwärmen. Nachdem man 50 ml Wasser und 30 ml Hexan zugegeben hatte, trennte man die organische Phase ab und extrahierte noch zweimal mit je 30 ml Hexan. Die gesammelten organischen Phasen wurden fünfmal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert.

Ausbeute: 1.42 g (Sdp.: 50-60°C/0.05 Torr)

Durch gaschromatographische Analyse (80 m, OV 101, Glaskapillarsäule, 120°C) wurde das Verhältnis der beiden Stereoisomeren des 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropan (50) mit 84 : 16 bestimmt (Reinheit: 76%, Ausbeute: 40%). Edukt 16 war nicht mehr nachzuweisen. Durch erneute Vakuumdestillation konnten die beiden Diastereomeren auf insgesamt 91% angereichert werden. Mittels HPLC (n-Hexan, Durchfluß: 5 ml/min) wurde eine analytische Probe des überwiegend entstandenen Diastereomers abgetrennt (Reinheit nach GC: 94%).

IR ($CDCl_3$): 3060, 3010, 2990, 2960, 2890, 1635, 1595, 1425 1410, 1180, 1070, 1030, 995, 940 cm^{-1}

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.2 (s, 9 H, Me_3Sn, J_{Sn-H}= 53-55 Hz) 1.05-1.7 (m, 2 H, H-3), 2.0-2.35 (m, 1 H, H-2), 4.9-5.5 (m, 3 olef. H), 5.95-6.55 (m, 2 olef. H)



MS: m/e (%) = 231,229,227,225 (9,14,9,4, $C_2H_6BrSn^+$), 201, 199,197 (3,5,3, $BrSn^+$), 165,164,163,162,161 (34,10,25,9,15, $C_3H_9Sn^+$), 135,133,131 (10,8, 5, CH_3Sn^+), 93 (11, $C_7H_9^+$), 92 (48, $C_7H_8^+$), 91 (100, $C_7H_7^+$), 77 (6, $C_6H_5^+$), 65 (11, $C_5H_5^+$), 39 (11, $C_3H_3^+$).

5.2.7. Pyrolyse von 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropan (50)

Als Pyrolyserohr wurde ein mit Glasringen gefülltes und mit einem Heizband umwickeltes Quarzrohr (l = 20 cm, Ø = 1,5 cm) verwendet, das senkrecht eingespannt war. Am oberen Ende war es mit einem Septum verschlossen, am unteren Ende wurde es über eine Spiralkühlfalle (gekühlt mit fl. N_2) mit der Vakuumlinie verbunden. Bei verschiedenen Temperaturen wurde jeweils eine genau abgewogene Menge des 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(trans-1,3-butadienyl)cyclopropans (50) (ca. 30 - 40 mg, beide Diastereomere, Reinheit: 91%) in das evakuierte System ($p = 5x10^{-3}$Torr) über das Septum eingespritzt. Das in der Spiralkühlfalle ausgefrorene Reaktionsprodukt wurde an der Vakuumlinie in einen kleinen Kolben umkondensiert, mit ca. 1 ml CCl_4 verdünnt und mit 1 µl o-Xylol als internem Standard versetzt. Durch gaschromatographische Analyse (85 m, OV 101, Glaskapillarsäule, 50°C) konnte trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) als einziges Produkt in unterschiedlichen Ausbeuten bestimmt werden (s. Tab. 11). Die Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) waren in keinem Falle nachzuweisen, obwohl sie sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als stabil erwiesen.

Tab. 11:

T [°C]	trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20)	
	rel. Anteil *	abs. Ausbeute **
178	99%	3%
202-205	97%	32%
230	96%	29%
260	93%	49%

* bezogen auf die gaschromatographisch nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe

** bestimmt durch Zusatz von o-Xylol als internem Standard

5.2.8. Ethyldiazoacetat [50]

In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurden 140 g (1 mol) Glycinethylesterhydrochlorid und 3 g (36.6 mmol) Natriumacetat in 150 ml Wasser auf 0°C (Eis/Kochsalz) abgekühlt. Unter Rühren ließ man dann schnell 80 g (1.2 mol) Natriumnitrit in 100 ml Wasser zutropfen und fügte 80 ml kalten (0°C) Ether und 3 ml kalte (0°C) 10proz. Schwefelsäure hinzu. Nach 5 min. Rühren wurde der Kolbeninhalt über ein gebogenes Glasrohr mit Hilfe eines N_2-Stromes in einen Schütteltrichter gedrückt und die sich unten absetzende wäßrige Phase unter Anlegen eines leichten Wasserstrahlvakuums sofort wieder in den Kolben zurückgesaugt. Die gelbe etherische Phase wurde dreimal mit einer kalten 10proz. Na_2CO_3-Lösung gewaschen. Der Extraktionsvorgang (Zugabe von je 80 ml kaltem Ether und 15 ml kalter 10proz. H_2SO_4, 10 min. Rühren und Abtrennen der etherischen Phase wie oben beschrieben) wurde noch achtmal wiederholt, bis die etherische Phase farblos blieb. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemp. entfernt. Man isolierte 84 g (74%) Ethyldiazoacetat. Die tiefgelbe Flüssigkeit wurde im Kühlschrank aufbewahrt und möglichst bald weiterverwendet.

IR (Film): 3100, 2990, 2110, 1690, 1400, 1380, 1350, 1250, 1195, 1050, 745 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 1.25 (t, 3H, $-CH_3$), 4.15 (q, 2 H, $-CH_2-$), 4.35 (s, 1H, -CH-)

5.2.9. 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (51)

6.2 g (77.6 mmol) trans-1,3,5-Hexatrien (41) in 60 ml trockenem CCl_4 wurden mit 500 mg Cu, 210 mg CuCl, 250 mg $CuCl_2$ und wenig Hydrochinon versetzt und auf 50-55°C erhitzt. Innerhalb von 2 h ließ man unter Rühren 6.1 g (53.5 mmol) Ethyldiazoacetat in 5 ml trockenem CCl_4 zutropfen und rührte noch ca. 20-30 min bis zum Ende der N_2-Entwicklung weiter. Mit Hilfe eines Azetometers konnten 90% der

berechneten N_2-Menge aufgefangen werden. Die Suspension wurde auf Raumtemp. abgekühlt und filtriert. Nachdem das Lösungsmittel und überschüssiges Hexatrien (1.9 g, bestimmt durch GC-Analyse mit Hilfe eines Standardgemisches, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C) entfernt worden waren (30-50°C/15 Torr), wurde i. Vak. destilliert. Man erhielt 3.1 g 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (51) (Sdp.: ca. 40°C/0.01 Torr) mit einer Reinheit von 86% (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C, Ausbeute: 30%, bezogen auf Ethyldiazoacetat).

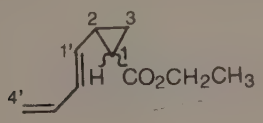
Die GC-Analyse zeigte, daß die beiden Diastereomeren 51a und 51b im Verhältnis 57:43 vorlagen (Ret.-Zeit: 44.6 bzw. 47.9 min). Daneben waren noch Maleinsäurediethylester (rel. Anteil: 4%, Ret.-Zeit: 32.6 min) und Fumarsäurediethylester (rel. Anteil: 6%, Ret.-Zeit: 36.0 min) entstanden.

Durch präparative GC (Glassäule, 4.5 m, DC 200, 160°C, 160 ml N_2/min, Ret.-Zeit: 30-45 min) konnten jeweils analytische Proben der getrennten Diastereomeren erhalten werden.

1. Fraktion (Reinheit: 93%, verunreinigt mit 0.9% der 2. Fraktion):

IR (CCl_4): 3070, 2970, 1715, 1640, 1600, 1440, 1400, 1380 1350, 1265, 1190, 1170, 1000, 945, 895 cm^{-1}

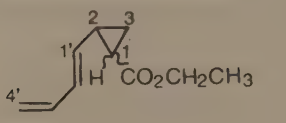
^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05-1.5 (m, 2 H, H-3), 1.25 (t, 3 H, $-CH_3$, J=7 Hz), 1.75-2.05 (m, 2 H, H-1, H-2), 4.1 (q, 2 H, $-CH_2-$, J=7 Hz), 4.85-5.25 (m, 2 H, H-4'), 5.50-5.90 (m, 1 olef. H), 6.05-6.55 (m, 2 olef. H)



2. Fraktion (Reinheit: 98%, verunreinigt mit 2% der 1. Fraktion):

IR (CCl_4): 3080, 2980, 2900, 1725, 1650, 1605, 1445, 1405, 1385, 1325, 1265, 1250, 1180, 1000, 945, 900, 865 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 0.7-2.2 (m, 4 H, H-1, H-2, H-3), 1.25 (t, 3 H, $-CH_3$, J=7 Hz), 4.1 (q, 2 H, $-CH_2-$, J=7 Hz), 4.8-5.4 (m, 3 olef. H), 5.8-6.4 (m, 2 olef. H)



^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8-2.2 (m, 4 H, H-1, H-2, H-3), 1.25 (t, 3 H, $-CH_3$, J=7 Hz), 4.10 (q, 2 H, $-CH_2-$, J= 7 Hz), 4.8-5.5 (m, 3 olef. H), 5.9-6.5 (m, 2 olef. H)

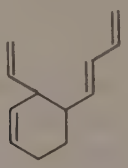
MS: m/e (%) = 166 (11, M^+), 137 (6, $M^+-C_2H_5$), 121 (7, $M^+-OC_2H_5$), 120 (10, $M^+-C_2H_5OH$) 119 (10, $M^+-C_2H_5OH_2$), 93 (95, $C_7H_9^+$), 92 (68, $C_7H_8^+$), 91 (93, $C_7H_7^+$), 79 (34, $C_6H_7^+$), 77 (100, $C_6H_5^+$), 39 (55, $C_3H_3^+$), 29 (92, $C_2H_5^+$)

EA: für $C_{10}H_{14}O_2$ (166.221 g/mol) ber.: 72.25% C 8.49% H
gef.: 72.20% C 8.49% H

Führte man die Ethyldiazoacetat-Addition analog zu den Literaturvorschriften [53) 65)] durch, indem man kein Lösungsmittel verwendete, sondern nur einen entsprechend großen Olefinüberschuß (Hexatrien : Diazoacetat = 3 : 1 Moläquivalente), und die Reaktionstemperatur auf 80°C erhöhte, so wurde als Hauptprodukt ein Hexatrien-Dimer gebildet, dem die Struktur des 1-(trans-1,3-Butadienyl)-2-vinylcyclohex-3-ens zugeordnet werden konnte [114)].

IR (CCl_4): 3080, 3020, 2960, 2915, 2840, 1650, 1635, 1605, 1450, 1435, 1415, 1250, 1005, 920, 900, 865 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 1.4-2.7 (m, 6 aliph. H), 4.6-5.2 (m, 4 terminale olef. H), 5.2-6.4 (m, 6 olef. H)



MS: m/e (%) = 160 (4, M^+), 119 (6, $M^+-C_3H_5$), 117 (6, $M^+-C_3H_7$), 106 (11, $C_8H_8^+$), 91 (14, $C_7H_7^+$), 80 (100, $C_6H_8^+$), 79 (62, $C_6H_7^+$), 65 (8, $C_5H_5^+$), 41 (11, $C_3H_5^+$), 39 (14, $C_3H_3^+$)

5.2.10. Versuch der basischen Isomerisierung der diastereomeren 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (51).

1.32 g (7.9 mmol) 51 (Diastereomerenverhältnis = 57:43, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C) wurden in 2 ml abs. Ethanol aufgenommen und zu einer Lösung von 240 mg (10.4 mmol) Natrium in 4 ml Ethanol gegeben. Man erhitzte 14 h unter Rückfluß, gab zu der abgekühlten Lösung Wasser hinzu und extrahierte dreimal mit je 15 ml Ether. Nach dem Trocknen der organischen Phasen über $MgSO_4$ und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 570 mg (3.4 mmol) einer dunklen Flüssigkeit, in der 51 mit einem Diastereomerenverhältnis von 73:27 vorlag.

Nach weiterem 28stdg. Erhitzen unter den oben angegebenen Bedingungen (240 mg Natrium in Ethanol) und analoger Aufarbeitung konnten nur noch 210 mg (1.3 mmol) des Esters 51 mit einem Diastereomerenverhältnis von 88:12 rückisoliert werden.

5.2.11. 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure (52)

2.75 g (49.1 mmol) KOH wurden in 25 ml H_2O und 20 ml Ethanol gelöst und im Eisbad abgekühlt. Unter Rühren gab man langsam 2.86 g des Rohgemisches von 2-(trans-1,3-Butadienyl)-cyclopropancarbonsäureethylester (51) (Reinheit: 88%, 15.2 mmol, Verhältnis der Diastereomeren = 52:48) hinzu. Die Lösung verfärbte sich rotbraun. Es wurde ca. 4 h bei 0°C und dann noch 8 h (evtl. über Nacht) bei Raumtemp. weitergerührt, wobei sich allmählich ein hellbrauner Niederschlag bildete. Man entfernte den größten Teil des Ethanols im Wasserstrahlvakuum und versetzte den Rückstand mit Eiswasser. Es wurde dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert ww). Zu der eisgekühlten wäßrigen Phase gab man unter kräftigem Umschütteln tropfenweise konz. HCl bis zur sauren Reaktion

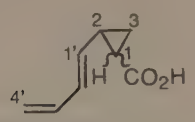
---

ww) Beim Einengen dieser vereinigten organischen Phasen wurden nur noch Spuren des Eduktes gefunden.

(pH = 2). Die ausgefallene Säure wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer) nahm man das gelbe Öl unverzüglich in ca. 20 ml Methanol auf, fügte eine Spatelspitze Aktivkohle hinzu und rührte diese Suspension 3 h im Eisbad. Nach dem Filtrieren wurde die farblose methanolische Produktlösung in der Siedehitze bis zur Eintrübung mit H_2O versetzt (Einengen evtl. noch erforderlich). Im Eisbad kristallisierte die Säure allmählich aus. Nach erneutem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser, wobei Polymermaterial entfernt wurde, erhielt man 0.73-1.26 g (35-60%) 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure (52) als feine, weiße Kristalle vom Smp. 75-76°C.

IR ($CDCl_3$): 3250-2300, 1690, 1460, 1445, 1235, 1005 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.9-2.3 (m, 4 H, H-1, H-2, H-3), 4.7-6.7 (m, 5 olef. H), 11.1 (br. s, 1 H, $-CO_2H$)



^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.9-2.3 (m, 4 H, H-1, H-2, H-3), 4.7-6.6 (m, 5 olef. H), 11.3 (br. s, 1 H, $-CO_2H$)

^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.4/16.6 (t, C-3, Intensitätsverhältnis = 46:54), 21.2/22.2 (d, C-1 oder C-2, 49:51), 25.2/25.9 (d, C-1 oder C-2, 50:50), 115.6/116.2 (t, C-4', 58:42), 130.8/131.7 (d, olef. C, 55:45), 133.1/133.3 (d, olef. C, 50:50), 136.2/136.7 (d, olef. C, 54:46), 178.4/179.6 (s, C-4, 46:54)

Die Intensitätsverhältnisse der paarweise auftretenden Signale, die die angegebenen C-Atome in den beiden möglichen Diastereomeren repräsentieren, zeigen, daß sich das Iso-

merenverhältnis im Produkt nicht signifikant gegenüber dem im Edukt (s. S. 127) verschoben hat.

MS: m/e (%) = 138 (28, M^+), 93 (70, $C_7H_9^+$), 91 (84, $C_7H_7^+$), 77 (100, $C_6H_5^+$) 66 (58, $C_5H_6^+$), 39 (70, $C_3H_3^+$)

5.2.12. Veresterung von 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure (52) mit Diazomethan

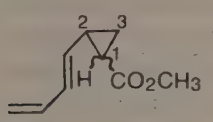
Ein Überschuß (ca. 30 ml) einer etherischen Diazomethanlösung (frisch hergestellt aus p-Tolylsulfonylmethylnitrosamid [115] xx), Aufbewahrung im Eisbad) wurde zu 190 mg (1.4 mmol) 52 (Diastereomerengemisch), gelöst in Ether, gegeben. Man rührte 30 min bei Raumtemp., erwärmte dann kurz im Wasserbad (ca. 30°C), um überschüssiges Diazomethan zu entfernen, und destillierte den Ether ab. Der farblose Rückstand bestand laut GC-Analyse (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C) aus den beiden diastereomeren Methylestern 57a und 57b mit einem Anteil von 45.2% (Ret.-Zeit: 35.6 min) und 52.9% (Ret.-Zeit: 37.9 min).

Für die ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung wurden sie gaschromatographisch getrennt (Glassäule, 1 m, QF 1, 105°C, 95 ml He/min, Ret.-Zeit: 92 min bzw. 116 min).

1. Fraktion (Reinheit: 91%):

IR (CCl_4): 3070, 2990, 2940, 2840, 1715, 1640, 1600, 1435, 1380, 1270, 1195, 1165, 995, 945, 910, 895 cm^{-1}

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.1-1.5 (m, 2 H, H-3), 1.85-2.15 (m, 2 H, H-1, H-2), 3.7 (s, 3 H, $-CH_3$), 4.85-5.3 (m, 2 olef. H), 5.45-6.0 (m, 1 olef. H), 6.05-6.5 (m, 2 olef. H)



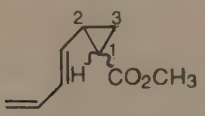
2. Fraktion (Reinheit: 99%):

IR (CCl_4): 3070, 2990, 2940, 2830, 1710, 1640, 1600, 1435, 1390, 1320, 1260 1245, 1170, 995, 940, 895, 860 cm^{-1}

---

xx) Ich danke Herrn Dr. L. König für die Bereitstellung dieses Reagens.

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85-1.15 (m, 1 H), 1.25-1.8 (m, 2 H), 1.8-2.25 (m, 1 H), (H-1, H-2, H-3), 3.7 (s, 3 H, $-CH_3$), 4.85-5.45 (m, 3 olef. H), 6.0-6.45 (m, 2 olef. H)



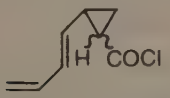
5.2.13. N-[2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoff (56)

750 mg (5.4 mmol) 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure (52) wurden in 15 ml trockenem Benzol gelöst und mit wenig Hydrochinon und 1.1 g (8.7 mmol) frisch dest. Oxalylchlorid versetzt. Man rührte 4 h bei Raumtemp., wobei eine HCl-Entwicklung beobachtet wurde. Nach beendeter Reaktion wurde das Benzol entfernt (Raumtemp./15 Torr) und das zurückbleibende gelbliche Öl des Säurechlorids (IR- und ^{1}H-NMR-Daten: s. unten) in 15 ml wasserfreiem Aceton aufgenommen. Man kühlte die Lösung auf 0°C (Eisbad) ab und tropfte 700 mg (10.8 mmol) Natriumazid, gelöst in 2 ml H_2O, hinzu. Es wurde 1 h bei 0°C weitergerührt und die Suspension dann zur Hydrolyse auf 50 ml Eiswasser gegossen. Man extrahierte dreimal mit je 15 ml kaltem (0°C) Toluol, wusch die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml Eiswasser und trocknete sie 1 h bei 0°C über $MgSO_4$.

Die Toluollösung des Azids (IR-Daten: s. unten) wurde dann in einen auf 100°C vorgeheizten Kolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer gegeben. Die Zersetzung zum Isocyanat, die sich in der sofort einsetzenden N_2-Entwicklung zeigte, wurde IR-spektroskopisch anhand der Abnahme der Azidbande und der Zunahme der Isocyanatbande verfolgt (s. unten). Nach einer Reaktionsdauer von 30-45 min kühlte man die Lösung unter Überleiten eines Schutzgases auf 0 bis -10°C (Eis/Kochsalz) ab und leitete dann einen kräftigen NH_3-Strom (über KOH getrocknet) ein. Nach ca. 20 min trübte sich die Lösung. Man leitete noch 1-1,5 h weiter ein und ließ den feinverteilten Niederschlag über Nacht im Kühlschrank absitzen. Er wurde dann über eine Fritte (D3) abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester, wobei eine be-

trächtliche Menge unlöslicher Polymerbestandteile abfiltriert wurde , isolierte man 82 mg (10% bezogen auf 52) Harnstoff 56 als weißen, feinkristallinen Feststoff (Zers.: > 110°C).

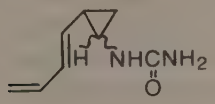
2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäurechlorid (53):
IR (CCl_4): 3090, 3020, 2980, 1775 (C=O), 1645, 1605, 1480, 1380, 1360, 1150, 1060 cm^{-1}
^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 0.95-1.85 (m, 2 H), 1.9-2.75 (m, 2 H), 4.8-5.7 (m, 3 olef. H), 5.8-6.5 (m, 2 olef. H)



2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureazid (54):
IR (Toluol): 3080, 2860, 2140 ($-N_3$), 1710, 1370, 1230, 1175, 1145, 1100, 1000cm^{-1}

2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropylisocyanat (55):
IR (Toluol): 3080, 2850, 2280 (-N=C=O), 1710, 1355, 1220, 1000, 900 cm^{-1}

N-[2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoff (56):
IR (KBr): 3480, 3240, 3160, 3030, 2900, 1680 (C=O), 1635, 1590, 1450, 1380, 1320, 1190, 1000, 890 cm^{-1}
^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3OD): δ = 0.75-1.1 (m, 2 H), 1.2-1.6 (m, 1 H), 2.3-2.6 (m, 1 H), 4.6-6.6 (m, 5 olef. H), 4.7 (s, 1 H)



MS: m/e (%) = 152 (3, M^+), 137 (4, M^+-NH), 108 (41, M^+-$CONH_2$), 94 (77, $C_7H_{10}^+$), 92 (68, $C_7H_8^+$), 91 (54, $C_7H_7^+$), 61 (100, $NH_2CONH_3^+$), 30 (73)

5.2.14 Versuch zur Nitrosierung von N-[2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoff (56) und basischen Zersetzung des N-Nitrosoharnstoffs 67

Zu 142 mg (0.93 mmol) Harnstoff 56 und wenig Hydrochinon in 6.6 ml Eisessig spritzte man bei 15-20°C unter Rühren 66 mg (0.96 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 250 µl H_2O yy) hinzu.

yy) Alternativ wurde auch festes Natriumnitrit verwendet.

Die anfangs gelbliche Lösung wurde allmählich rötlich. Nach 30 min gab man 40 ml Eiswasser hinzu, rührte kurz nach und extrahierte dann dreimal mit je 10 ml kaltem (0°C) Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden neutralgewaschen, unter Kühlung über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel bei Raumtemp. schnell abgezogen. Es blieb ein rotbraunes Öl zurück, das sich leicht zersetzte und bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden mußte. Es erstarrte unter Trockeneiskühlung.
IR ($CDCl_3$): 3500, 3390, 1730, 1640, 1555 cm^{-1}

Das Öl wurde in 3 ml Methanol aufgenommen und zu der kalten Lösung (die Reaktion wurde sowohl bei -30°C als auch bei 0°C durchgeführt) von 150 mg (2.8 mmol) Natriummethanolat in 3 ml Methanol [zz)] getropft. Man rührte 10 min nach, hydrolysierte dann mit 30 ml H_2O und extrahierte dreimal mit ca. 7 ml Pentan. Die wäßrige Phase wurde mit verd. HCl neutralisiert und noch zweimal mit wenig Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Eiswasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Einengen im Wasserstrahlvakuum (Raumtemp./ca. 100 Torr) analysierte man gaschromatographisch auf vier Glaskapillarsäulen unterschiedlicher Polarität (80 m, OV 101, 50°C; 84 m, Carbowax 20M, 60°C; 157 m, Marlophen 814, 70°C; 101 m, Marlophen + KOH, 60°C). Durch Vergleich mit einer authentischen Probe wurde trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) als einziger Kohlenwasserstoff im Produktgemisch identifiziert (50-60% rel.). Die Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) konnten nicht nachgewiesen werden.

---

zz) Ein größerer Natriummethanolat-Überschuß (bis zu 7,5-fach) hatte keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Es konnte auch eine entsprechende Menge einer 2 M methanolischen $NaOCH_3$-Lösung verwendet werden.

5.2.15. Nitrosierung von N-(Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien-8-yl)harnstoff (64), Zersetzung des N-Nitrosoharnstoffs 65 und anschließende Hydrierung des Produktgemisches

150 mg (0.91 mmol) Harnstoff 64 (es wurde das exo-Isomer eingesetzt [65a)65c)]) wurden in 6.5 ml Eisessig gelöst. Bei 10-15°C gab man 64 mg (0.93 mmol) Natriumnitrit hinzu und rührte 1 h weiter. Nach der Hydrolyse (Eiswasser), Extraktion mit kaltem Ether, Neutralwaschen der etherischen Phasen und Trocknen über $MgSO_4$ entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. Der N-Nitrosoharnstoff 65 wurde als rotbraunes Öl, das unter Trockeneiskühlung zu erstarren begann, isoliert.
IR ($CDCl_3$): 3510, 3400, 3010, 2960, 2920, 2860, 1735, 1570, 1510, 1400, 1260, 1210, 1100, 1020, 930, 880 cm^{-1} (vergl. Lit. [65a)c)])

65 wurde in 2 ml trockenem Methanol gelöst und zu der auf 0°C abgekühlten Lösung von 250 mg (4.6 mmol) Natriummethanolat in 6 ml Methanol getropft. Man rührte 30 min bei 0°C nach, hydrolysierte wieder mit Eiswasser und extrahierte dreimal mit je 10 ml Ether. Die etherischen Phasen wurden neutralgewaschen, mit einer Spatelspitze Hydrierkatalysator (10% Pt/C) versetzt und 1 h bei Raumtemp. hydriert. Nach Filtrieren und Einengen wurde durch GC-Analyse (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60°C) cis-Bicyclo[3.3.0]octan (66) in der Produktlösung nachgewiesen (Ret.-Zeit: 25.3 min, rel. Anteil bez. der entstandenen Kohlenwasserstoffe: > 90%).

5.2.16 Umsetzung von 1- und 2-Vinylcyclopentadien (21a, 21b) mit Natriummethanolat

Zu 2 ml einer 2 M methanolischen Natriummethanolatlösung spritzte man bei 0°C 300 µl einer etherischen Lösung von 1- und 2-Vinylcyclopentadien (21a, 21b) und trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20). (Die Lösung resultierte aus der Umsetzung von trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) mit Methyllithium und enthielt nach der GC-Analyse 21 und 20 im Verhältnis 55:39, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C, Ret.-Zeit: 19.4 bzw. 22.2 min). Nach 1stdg. Rühren hydro-

lysierte man durch Zugabe von Eiswasser, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Pentan und neutralisierte sie dann mit verd. HCl. Anschließend schüttelte man sie noch zweimal mit Pentan aus, vereinigte alle Pentanphasen, wusch sie mit Wasser und trocknete sie über $MgSO_4$. Nach dem Einengen konnten die Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) nicht mehr nachgewiesen werden, während 20 und kleinere Nebenkomponenten des Ausgangsgemisches in unverändertem Verhältnis vorhanden waren.

5.2.17. Umsetzung von 1- und 2-Ethylcyclopentadien mit Natriummethanolat

30 µl 1- und 2-Ethylcyclopentadien (zur Darstellung s. S. 172) wurden zusammen mit 15 µl n-Heptan als innerem Standard mit wenig wasserfreiem Ether verdünnt und das Verhältnis der Komponenten gaschromatographisch bestimmt (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C). Dann spritzte man das Gemisch bei 0°C zu 2 ml einer 2 M methanolischen $NaOCH_3$-Lösung. Man rührte noch 1 h nach und arbeitete dann in der gleichen Weise, wie es für die Vinylcyclopentadiene (21a, 21b) beschrieben wurde (s. 5.2.16.), auf. Die GC-Analyse zeigte, daß das Substrat/Standard-Verhältnis unverändert geblieben war.

Das Experiment wurde mit der 10-fachen Natriummethanolatmenge, d.h. 20 ml der obengenannten Lösung wiederholt, ohne daß sich das Resultat änderte.

5.3. Synthesen und Umsetzungen zu 3.2.

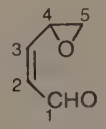
5.3.1. cis-4,5-Epoxypent-2-en-1-al (71) [78a]

In einer Pyrex-Belichtungsapparatur mit Seitenarm wurden unter äußerer Wasserkühlung (ca. 15°C) 1.5 l trockenes Methanol, 0.75 l trockenes Benzol, 2.5 g Hydrochinon und 0.5 g Rose Bengale vorgelegt. Während man über ein Gaseinleitungsrohr, an dessen Ende sich eine Fritte befand, einen langsamen O_2-Strom durch die Lösung perlen ließ und mit einer 250 W-Natriumdampflampe (Fa. Gränzel) belichtete, gab man zunächst 25 g frisch dest. Cyclopentadien (5) hinzu, nach

4.5 h weitere 15 g und 1 h später die letzten 10 g [a] (eingesetzte Gesamtmenge: 50 g = 0.76 mol). Nach einer Photolysedauer von 10 h wurde die Lösung 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert (ca. 50°C/150 Torr) und der Rückstand zur weitgehenden Entfernung des Farbstoffsensibilisators mit Aktivkohle geschüttelt. Nach dem Filtrieren destillierte man i. Vak. Als Hauptfraktion erhielt man 49.7 g (67%) cis-4,5-Epoxypent-2-en-1-al (71) (Sdp.: 40-50°C/0.05 Torr) mit einer Reinheit von 86% (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 60°C, Ret.-Zeit: 12.6 min). Das trans-Isomer hatte einen Anteil von 4% (Ret.-Zeit: 12.2 min).

IR (Film): 3040, 2980, 2910, 2850, 2740, 1740, 1675, 1610, 1390, 1250, 1150, 1135, 1020, 905, 830, 760 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.75 (dd, 1 H, H-5, $J_{5,5}$=-6 Hz, $J_{4,5}$=2 Hz), 3.15 (dd, 1 H, H-5, $J_{4,5}$=4 Hz), 4.05-4.35 (m, 1 H, H-4), 6.05-6.25 (m, 2 H, H-2, H-3), 10.10-10.25 (m, 1 H, H-1) (Das Aldehydproton des trans-Isomers absorbiert bei δ = 9.5-9.65 ppm.)



MS: m/e (%) = 98 (3, M^+), 68 (80, M^+-CH_2O), 39 (100, $C_3H_3^+$)

Die spektroskopischen Daten stehen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben [78a) 78b) 78c)].

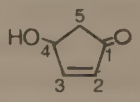
Als Nebenfraktion isolierte man 4.2 g (6%) 4-Hydroxycyclopent-2-en-1-on (Sdp.: 90-100°C/0.005 Torr), das noch mit einer unbekannten Komponente verunreinigt war und mit Hilfe der bekannten spektroskopischen Daten [116)] identifiziert wurde.

IR (Film): 3380, 3040, 2920, 1705, 1580, 1400, 1340, 1100, 1040 cm^{-1}

---

a) Die portionsweise Zugabe des Cyclopentadiens erwies sich zur Unterdrückung der Dimerisierung als vorteilhaft.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.20 (dd, 1 H, H-5, $J_{5,5}$=-18 Hz, $J_{4,5}$=3 Hz), 2.80 (dd, 1 H, H-5, $J_{4,5}$= 6 Hz), 4.25 (br. s, 1 H, OH), 4.95-5.15 (m, 1 H, H-4), 6.20 (dd, 1 H, H-2, $J_{2,3}$= 6 Hz, $J_{2,4}$= 2 Hz), 7.60 (dd, 1 H, H-3, $J_{3,4}$= 3 Hz)



MS: m/e (%) = 98 (37, M^+), 97 (19, M^+-1), 81 (23, M^+-OH), 70 (45, M^+-CO), 55 (44, $C_3H_3O^+$), 43 (71, $C_2H_3O^+$), 39 (62, $C_3H_3^+$), 31 (100, CH_2=OH^+)

Wurde zur Photooxygenierung eine Quecksilberdampflampe (HPK 125, Fa. Philips) verwendet, so war der Reaktionsverlauf weniger einheitlich. Man erhielt cis- und trans-Epoxypentenal in einem Verhältnis bis zu 2:1, wobei die Ausbeute wesentlich geringer war (max. 28%).

5.3.2. Methyltriphenylphosphoniumbromid [117]

In einer Glasdruckflasche wurden unter Rühren 75 g (0.3 mol) Triphenylphosphin in 100 ml Benzol gelöst. Man gab 38 g (0.4 mol) Methylbromid, das man vorher bei -78°C (Trockeneis/Aceton) in einem Meßkolben einkondensiert hatte, hinzu, verschloß das Druckgefäß und ließ es bei Raumtemp. stehen. Nach 4 Tagen wurde der weiße, kristalline Feststoff über eine Fritte abgenutscht und mehrmals mit Benzol (insgesamt 300 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen im Wasserstrahlvakuum über P_2O_5 isolierte man 103 g (96% bezogen auf Triphenylphosphin) des Salzes (Smp.: 226°C).

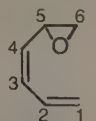
5.3.3. cis-5,6-Epoxyhexa-1,3-dien (72)

In einen 500 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Trockeneiskühler wurden ca. 300 ml NH_3 bei -50°C kondensiert. Unter Überleitung eines Argonstromes und unter Rühren gab man bei dieser Temperatur 5.7 g (146 mmol) trockenes Natriumamid (hochaktiv, Fa. Degussa, Hanau) und 47.5 g (133 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid hinzu. Die sich gelb färbende Lösung rührte man 2 h weiter, wobei die Temperatur nicht über -30°C anstieg, und ließ den Ammoniak

dann über Nacht durch langsames Erwärmen auf Raumtemp. verdampfen. Die letzten NH_3-Reste wurden i. Vak. unter leichtem Erwärmen (ca. 40°C) entfernt. Das als schwach-gelber Feststoff zurückbleibende Ylid wurde in 200 ml wasserfreiem Ether aufgenommen und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. tropfte man innerhalb von 1 h 5.1 g (52 mmol) frisch dest. 4,5-Epoxypent-2-en-1-al (71) (cis-trans-Verhältnis = 96:4), gelöst in 100 ml wasserfreiem Ether, zu und erhitzte nochmals 2 h unter Rückfluß. Auf dem Boden des Kolbens setzte sich ein schwarzbrauner, zäher Feststoff ab. Die überstehende Suspension wurde durch eine Glasfritte filtriert, um das ausgefallene Phosphinoxid abzutrennen. Das Filtrat wurde im Wasserstrahlvakuum eingeengt und dann kurzwegdestilliert (Badtemp.: ca. 50°C). Man erhielt eine farblose Flüssigkeit, von der die letzten Lösungsmittelreste i. Vak. entfernt wurden. Es wurden 1.71 g (34%) cis-5,6-Epoxyhexa-1,3-dien (72) mit einer Reinheit von 87% (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 60°C, Ret.-Zeit: 8.9 min) isoliert. Der Anteil des trans-Isomers betrug 4% (Ret.-Zeit: 8.6 min).

IR ($CDCl_3$): 3080, 3040, 2980, 2900, 1595, 1380, 1335, 1300, 1245, 1130, 995 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.65 (dd, 1 H, H-6, $J_{6,6}$=-6 Hz, $J_{5,6}$=3 Hz), 3.00 (dd, 1 H, H-6, $J_{5,6}$=4 Hz), 3.55-3.90 (m, 1 H, H-5), 4.85-5.50 (m, 3 olef. H), 6.00-7.15 (m, 2 olef. H)



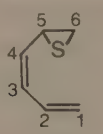
MS: m/e (%) = 96 (23, M^+), 81 (21, $C_5H_5O^+$), 68 (41, M^+-CO), 67 (100, M^+-CHO), 41 (91, $C_3H_5^+$), 39 (74, $C_3H_3^+$)

5.3.4. cis-5,6-Epithiohexa-1,3-dien (73)

Zu der Lösung von 970 mg (10.0 mmol) Kaliumthiocyanat in 1.6 ml H_2O wurden bei 0°C (Eisbad) unter kräftigem Rühren 970 mg (10.1 mmol) cis-5,6-Epoxyhexa-1,3-dien (72) aus vorstehendem Ansatz mit Hilfe einer Spritze tropfenweise zugegeben. Man rührte noch 5 h bei Raumtemp. weiter und

ließ das Reaktionsgemisch dann über Nacht stehen (Kühlschrank). Zur Aufarbeitung fügte man ca. 3 ml Ether hinzu, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige noch zweimal mit wenig Ether (je ca. 1 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (15-20°C/100 Torr) erhielt man 622-720 mg (55-64%) cis-5,6-Epithiohexa-1,3-dien (73) mit einer Reinheit von 88% (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 60°C, Ret.-Zeit: 22.6 min). Es waren noch zwei Nebenkomponenten mit einem rel. Anteil von je 5% entstanden. 73 neigte zur schnellen Polymerisation.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.3 (dd, 1 H, H-6, $J_{6,6}$=-6 Hz, $J_{5,6}$=1 Hz), 2.65 (dd, 1 H, H-6), 3.6-4.0 (m, 1 H, H-5), 4.75-5.5 (m, 3 olef. H), 5.95-7.3 (m, 2 olef. H)



5.3.5. cis-1,3,5-Hexatrien (74) durch Desulfurierung von cis-5,6-Epithiohexa-1,3-dien (73)

Zu der Lösung von 1.67 g (14.9 mmol) 73 (Reinheit: 88%) in 5 ml wasserfreiem Ether wurden bei 0°C (Eisbad) unter Rühren und Zusatz von Hydrochinon 4.0 g (15.3 mmol) Triphenylphosphin, gelöst in 15 ml Ether, gegeben. Man rührte noch 9 h nach, wobei sich nach einiger Zeit ein weißer Niederschlag absetzte. Er wurde nach beendeter Reaktionszeit abfiltriert und das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert. Durch präparative GC (Glassäule, 4,5 m, β,β'-Oxidipropionitril, 60°C, 100 ml He/min) wurden nicht umgesetztes Edukt und Etherreste entfernt und die Hexatrien-Isomeren (cis-trans-Verhältnis = 94:6) getrennt. Man isolierte 250 mg (21%) cis-1,3,5-Hexatrien (74) (Ret.-Zeit: 29 min) mit einer Reinheit > 99% (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60°C). Die spektroskopischen Daten finden sich in Lit. [26a].

5.3.6. cis-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-18)

Die Darstellung von ^{12}C-18 erfolgte analog zu der von nichtmarkiertem 18, die früher von uns schon beschrieben wurde [26a]. Man setzte 800 mg (10.0 mmol) cis-1,3,5-Hexatrien (74) in 50 ml wasserfreiem Ether bei -40°C mit 3.36 g (30.0 mmol) K-tert-Butoxid und 3.80 g (15.0 mmol) $^{12}CDBr_3$ um und erhielt 830 mg (3.3 mmol) des Monodibromcarbenadduktes ^{12}C-18 (Ausbeute: 33%, Reinheit: 96%, Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 100°C). Daneben konnten noch 460 mg (1.1 mmol, 11%) des Bisadduktes ^{12}C-37 als bräunliches Öl isoliert werden.

Für die spektroskopische Charakterisierung wird auf die Daten von 18 und 37 verwiesen [26].

5.3.7. Reaktion von cis-[1-^{12}C]-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C-18) mit Methyllithium

1.35 g (5.36 mmol) ^{12}C-18 in 30 ml wasserfreiem Ether wurden mit einer Spatelspitze Hydrochinon versetzt und auf 0°C abgekühlt. Innerhalb von 40 min tropfte man unter Überleitung eines Schutzgases 5.7 ml (8.0 mmol) etherische Methyllithiumlösung zu, wobei eine allmähliche Ockerfärbung der Lösung eintrat. Nach beendeter Zugabe wurde 30 min weitergerührt und dann mit Eiswasser hydrolysiert. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde noch dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen mit Wasser neutralgewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Hauptteil des Lösungsmittels abdestilliert (Raumtemp./ca. 100 Torr) und die Produktlösung gaschromatographisch analysiert (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 50°C). Im Kohlenwasserstoffbereich entstanden neben einigen kleineren Komponenten die ^{12}C-markierten Verbindungen Toluol (^{12}C-75) (16%, Ret.-Zeit: 8.3 min), 1,3,5-Cycloheptatrien (^{12}C-22) (16%, 9.1 min), 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (^{12}C-24) (6%, 9.3 min) und Ethylbenzol (^{12}C-76)(36%, 13.4 min). Ferner lag noch eine Spur Benzaldehyd (< 1%, 22.2 min) sowie die beiden Diastereomeren des 1-Brom-2-(cis-1,3-butadienyl)cyclopropans (^{12}C-78) (jeweils ca. 1%, 37.7

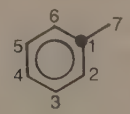
min bzw. 54.6 min) und des 1-Brom-1-methyl-2-(cis-1,3-butadienyl)cyclopropans (^{12}C-79) (4% und 6%, 46.9 min bzw. 57.9 min) vor.

Bei der präparativen Auftrennung (Glassäule, 2 m, SE 30, 55°C, 100 ml He/min) erhielt man 34 mg ^{12}C-75 (Ret.-Zeit: 19 min), 37 mg ^{12}C-22 (23 min) und 54 mg ^{12}C-76 (41 min) (gesamte isolierte Ausbeute: 25%). Während ^{12}C-75 und ^{12}C-76 sich als analysenrein erwiesen, war ^{12}C-22 mit einer nicht identifizierten Komponente verunreinigt (Verhältnis ^{12}C-22 : X = 4 : 1), die durch erneute präparative GC nicht entfernt werden konnte.

Die ^{13}C-NMR-Spektren von ^{12}C-75, ^{12}C-76 und ^{12}C-22 wurden registriert und mit den Spektren der entsprechenden unmarkierten Verbindungen verglichen.

a) ^{12}C-75:

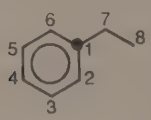
^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.4 (q, C-7), 125.3 (d, C-4), 128.2 (d, C-3, C-5), 129.0 (d, C-2, C-6)



Das Signal von C-1, im Spektrum von 75 bei 137.7 ppm (s) [38a], fehlte bei ^{12}C-75 (s. Abb. 2, S. 47).

b) ^{12}C-76:

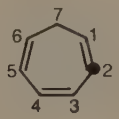
^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.7 (q, C-8), 28.9 (t, C-7), 125.7 (d, C-4), 127.9 (d, C-6, C-2), 128.4 (d, C-3, C-5)



Das Signal von C-1, im Spektrum von 76 bei 144.1 ppm (s) [38a], fehlte bei ^{12}C-76 (s. Abb. 3, S. 48).

c) ^{12}C-22:

^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.0 (t, C-7), 120.8 (d, C-1, C-6), 126.6 (d, C-2, C-5), 130.9 (d, C-3, C-4)



Da alle Signale von unmarkiertem 22 vorhanden waren (vergl. Abb. 4, S. 49, und Tab. 5, S. 50), wurden die relativen Intensitäten in den Spektren von 22 und ^{12}C-22 verglichen.

Tab. 12:

Signallage [ppm]	Signalintensität bei ^{12}C-22	22	Verhältnis der rel. Intensitäten (^{12}C-22 : 22) * (a)	(b)	(c)	Mittelwert
28.0	3.90	13.01	1	1.18	1.16	1.17
120.8	4.59	18.00	0.86	1	1.00	0.93
126.6	2.32	18.50	0.42	0.50	0.49	0.47
130.9	4.51	17.68	0.85	1.00	1	0.93

* Zur Ermittlung der angegebenen Werte: s. Anm. * zu Tab. 8, S. 119; Standardabweichung des Mittelwertes: s = 0.13.

5.3.8. IR-spektroskopischer Nachweis von cis-1,2,4,6-Heptatetraen (23)

320 mg (1.3 mmol) cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) wurden in 1.5 ml wasserfreiem Ether gelöst und mit wenig Hydrochinon versetzt. Man kühlte auf -15 bis -18°C (Eis-Kochsalz-Mischung) ab und gab 1 ml (0.9 mmol) etherische Methyllithiumlösung zu (t= 0 s). Man schüttelte kurz um und füllte dann sehr schnell einen Teil des Reaktionsgemisches in die IR-Küvette, die vorher im Spektrometer-Strahlengang "erwärmt" worden war und deren Temperatur mit Hilfe eines Thermoelements kontrolliert werden konnte. Das IR-Spektrum wurde mehrere Male im Bereich von 2000-1900 cm^{-1} registriert (Referenzküvette mit Ether) und die Bandenlänge l der C=C=C-Valenzschwingung bei ν = 1940

cm^{-1} zum jeweiligen Zeitpunkt t bestimmt (s. Abb. 5, S. 52).

Tab. 13:

t [s]	l [mm]	ln l	T (Küvette) [°C]
98	49	3.89	24.6
172	31	3.43	25.6
205	24	3.18	25.8
238	16	2.77	26.0
264	12	2.48	26.2

Die rechnerische Bestimmung der Ausgleichsgerade

$\ln l = f(t) = a - kt$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab:

$a = 4.799$

$k = 8.439 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

mit einem Korrelationskoeffizienten $r = -0.986$.

Mit Hilfe der Beziehungen $\lg k = \lg A - E_a/2.3\ RT$

und $\tau_{1/2} = \ln 2/k$

erhielt man unter Verwendung von $\lg A = 10.0$ (dieser Wert wurde für die Umlagerung des 1,2,6-Heptatriens (88) bestimmt [90]) und für eine mittlere Temperatur von $T = 25.5°C$:

$$E_a = 16.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\tau_{1/2} = 82 \text{ s}$$

5.3.9. Pyrolyse von trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20)

Ca. 50 µl einer verdünnten etherischen Lösung (ca. 10proz.) von trans-1,2,4,6-Heptatetraen (20) (Reinheit: > 99%) wurden mit n-Heptan als internem Standard versetzt und das Verhältnis der beiden Substanzen gaschromatographisch bestimmt (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C). Dann spritzte man die Lösung durch ein Septum in ein auf 10^{-2} Torr evakuiertes Quarzrohr (Ø = 1.5 cm, l = 60 cm), das in der zweiten Hälfte durch einen Röhrenofen auf 550°C erhitzt war. Das Pyrolysat wurde in einen mit fl. N_2 gekühlten Kolben kondensiert und anschließend gaschromatographisch analysiert (Bed.: s. oben). Außer nicht umgesetztem Allen 20 (rel. Anteil: 54%, Ret.-Zeit: 21.9 min) wurde als Hauptprodukt

Toluol (75) gefunden (36%, Ret.-Zeit: 18.8 min). Daneben entstanden noch Ethylbenzol (76) (3%, Ret.-Zeit: 28.5 min) und zwei weitere Nebenkomponenten (Y_1: 2%, Ret.-Zeit: 20.9 min, Y_2: 3%, Ret.-Zeit: 23.6 min). Mit Hilfe des internen Standards und des bekannten Anfangsverhältnisses von Edukt 20 und Standard (s. oben) konnte die absolute Ausbeute zu 80% bestimmt werden.

Wurde das Pyrolyserohr innerhalb der beheizten Zone mit Raschig-Ringen (Pyrex- oder Quarz-Glas) gefüllt, so nahm der Anteil der Komponente Y_1 erheblich zu. In Abhängigkeit von der jeweiligen Pyrolysetemperatur wurden folgende Produktverteilungen ermittelt:

Tab. 14:

T [°C]	Edukt 20	Y_1	Toluol (75)	Ethyl-benzol (76)	Y_2	Umsatz	Ausbeute
440	90%	9%	< 1%	-	-	9%	100%
460	73%	22%	3%	-	1%	25%	81%
500	36%	45%	13%	1%	2%	63%	72%
540	10%	62%	21%	1%	3%	90%	57%
550	1%	60%	28%	3%	5%	99%	62%

5.3.10. Pyrolyse von cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) im "Methyllithium-Rohr"

Eine jeweils genau abgewogene Menge (zwischen 50 und 65 mg) cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) wurde mit einer ebenfalls exakt abgemessenen Menge o-Xylol (1-3 µl) als internem Standard versetzt und bei verschiedenen Temperaturen in der gleichen Weise in einem "Methyllithium-Rohr" pyrolisiert, wie es für das trans-Isomer 16 beschrieben wurde (s. 5.2.4.). Allerdings wurde hier von Anfang an im "flow-System" gearbeitet, d. h. die Verbindung zur Kühlfalle und auch zur Vakuumpumpe war schon beim Einspritzen des Substrates geöffnet. Um ein möglichst vollständiges Kondensieren der Produkte in der Kühlfalle zu gewährleisten

(Adsorption von 18 an kristallisiertem Methyllithium), wartete man ca. 3 h, bevor man das Produktgemisch - nach Schließen des Hahnes zum Pyrolyserohr - in einen Kolben umkondensierte. Es wurde mit 200-300 µl wasserfreiem CCl_4 aufgenommen und gaschromatographisch analysiert (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60°C). Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben. In der folgenden Tabelle sind die relativen Produktanteile von Toluol (75), 5-Methylencyclohexa-1,3-dien (24), Ethylbenzol (76), Benzaldehyd (77) und Cycloheptatrien (22) angegeben:

Tab. 15:

T [°C]	Produktanteile (%)*					abs. Ausbeute
	75	24	76	77	22	
13**	29.7	54.1	1.4	6.0	7.0	41%
13**	28.0	59.4	0.8	5.2	5.1	36%
23	29.2	48.7	3.2	6.0	10.1	36%
24	29.6	53.3	3.2	-	10.7	28%
34	40.3	51.4	2.5	-	4.4	56%
34	30.9	61.2	1.8	2.3	2.6	40%
42	25.9	51.0	2.1	17.7	2.2	52%
42	25.6	68.8	1.7	1.5	1.8	49%
50	32.5	57.5	3.1	3.8	2.3	44%
50	29.0	59.9	3.7	4.5	2.0	37%
61	22.8	68.8	3.8	2.2	1.4	50%
61	24.0	66.1	4.1	3.5	1.4	39%

* Die Prozentangaben für 77 sind mit Hilfe einer Standardlösung so korrigiert worden, daß eine Vergleichbarkeit mit den Kohlenwasserstoffen gewährleistet ist.

** Hier wurde anstelle des mit einem Heizband umwickelten Pyrolyserohrs ein Rohr mit einem Kühlmantel, durch den kaltes Wasser gepumpt wurde, verwendet.

Wiederholte man die gaschromatographischen Analysen nach einigen Tagen, so stellte man fest, daß sich der Benzaldehyd-Anteil (77) drastisch und der Toluol-Anteil (75) etwas

vergrößert hatten auf Kosten des Anteils von 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (24).

5.3.11. Reaktion von cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) mit Methyllithium unter Zusatz von 12-Krone-4 bzw. TMEDA bzw. Lithiumbromid und mit halogenidfreiem Methyllithium

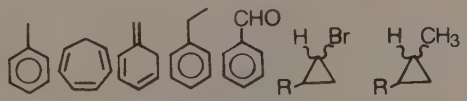
200 mg (0.8 mmol) 18 wurden in 15 ml wasserfreiem Ether auf 0°C abgekühlt. Nach Zutropfen von 1.2 ml (1.2 mmol) Methyllithiumlösung innerhalb von 30 min rührte man ebensolang noch weiter und arbeitete dann wie schon für das trans-Isomer beschrieben weiter auf (S. 5.2.5.).

Die Reaktion wurde wiederholt, wobei man zusätzlich noch 211 mg (1.2 mmol) 12-Krone-4 bzw. 139 mg (1.2 mmol) TMEDA bzw. 104 mg (1.2 mmol) getrocknetes Lithiumbromid vorlegte. Außerdem wurde die Umsetzung auch unter Verwendung von halogenidfreiem Methyllithium (s. 5.2.5.) durchgeführt.

Die gaschromatographisch ermittelte Produktverteilung (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 60°C) ist aus Tab. 16 ersichtlich (Zuordnung der Komponenten: s. Lit. [26a]).

Tab. 16:

Produktverteilung (%)



Reaktionsbedingungen	X	75	22	24	76	77	78	79
LiBr-haltiges MeLi	4	14	18	6	27	-	4+2	6+11
LiBr-haltiges MeLi + 12-Krone-4	<1	3	<1	1	5	2	40+18	10+8
LiBr-haltiges MeLi + TMEDA	-	3	17	1	2	-	32+22	2+7
LiBr-haltiges MeLi + LiBr	2	11	12	5	23	-	9+10	5+10
LiX-freies* MeLi	3	8	15	9	11	3	8+6	5+10

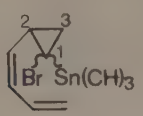
* LiX-Gehalt < 0.5%

5.3.12. 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(cis-1,3-butadienyl)-cyclopropan (104)

In Analogie zur Darstellung von 50 wurden 0.89 g (3.53 mmol) cis-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) in 9 ml wasserfreiem THF mit 3.5 ml (3.85 mmol) einer 1.1 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 0.71 g (3.57 mmol) Trimethylzinnchlorid in 2 ml wasserfreiem THF umgesetzt. Nach 45 min. Nachrühren bei -90°C und langsamem Aufwärmen auf Raumtemp. (ca. 0.5 h) gab man zur Aufarbeitung 30 ml Wasser und 30 ml Hexan hinzu und verfuhr dann wie bei der Darstellung von 50 (s. 5.2.6.).
Ausbeute: 0.43 g (Sdp.: 50°C/0.05 Torr)

Nach der gaschromatographischen Analyse (Glaskapillarsäule, 38 m, OV 101, 130°C) lag das Hauptprodukt mit einem Anteil von 71% vor (Ausbeute: 26%). Unter den vier Nebenkomponenten (3.5%, 3.6%, 3.8%, 8.3%) konnte das Ausgangsmaterial 18 nicht mehr nachgewiesen werden. Durch zweimalige präparative Dünnschichtchromatographie (Merck-Fertigplatten, Kieselgel 60 F_{254}, Schichtdicke: 2 mm, Laufmittel: n-Hexan) wurde das Produkt in 94proz. Reinheit erhalten. Über die Stereochemie am Cyclopropanring konnte keine Aussage gemacht werden.
IR ($CDCl_3$): 3080, 2970, 2900, 1630, 1430, 1380, 1190, 990 cm^{-1}

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.2 (s, 9 H, Me_3Sn, J_{Sn-H}= 53-55 Hz), 1.1-1.75 (m, 2 H, H-3), 2.15-2.5 (m, 1 H, H-2), 4.65-5.4 (m, 3 olef. H), 6.05 (t, 1 olef. H, J=11 Hz), 6.55-7.05 (m, 1 olef. H)



MS: m/e (%) = 246,244,242,240 (4,5,4,1, $C_3H_9BrSn^+$), 231,230, 229,228,227,226,225 (58,15,89,27,62,13,23, $C_2H_6BrSn^+$), 216,214,212 (7,12,9, CH_3BrSn^+), 201,199,197 (12,18,12, $BrSn^+$), 165,164,163, 162,161 (33,9,24,10,14, $C_3H_9Sn^+$), 135,133, 131 (13,10,6, CH_3Sn^+), 92 (51, $C_7H_8^+$), 91 (100, $C_7H_7^+$), 51 (10, $C_4H_3^+$)

5.3.13. Pyrolyse von 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(cis-1,3-butadienyl)cyclopropan (104)

Die Durchführung erfolgte analog zur Pyrolyse von 50 (s. 5.2.7.): Es wurde eine genau abgewogene Menge (44.6 bzw. 49.1 mg) 1-Brom-1-trimethylstannyl-2-(cis-1,3-butadienyl)-cyclopropan (104) eingesetzt. Das umkondensierte Pyrolysat wurde mit 1 ml CCl_4 und 2.5 µl o-Xylol als internem Standard versetzt und gaschromatographisch analysiert (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C). Als Hauptprodukt wurde Toluol (75) gebildet, daneben noch eine nicht identifizierte Verbindung X und eine kleine Menge Ethylbenzol (76) (s. nachfolgende Tabelle).

Tab. 17:

Pyrolyse-bedingungen	Edukt-reinheit	rel. Anteil (%) 75	X	76	abs. Ausbeute *
227°C/0.002 Torr	89%	77	16	4	54%
220°C/0.01 Torr	94%	70	20	3	41%

* bestimmt über den internen Standard

Außerdem wurde noch eine Spur Cycloheptatrien (22) (ca. 0.1-0.5% rel.) nachgewiesen.

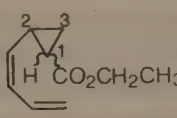
5.3.14. 2-(cis-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (105)

Die Darstellung erfolgte analog zu der von 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (51) (s. 5.2.9.): 3.8 g (47.4 mmol) cis-1,3,5-Hexatrien (74) in 50 ml trockenem CCl_4 wurden unter Zusatz von 370 mg Cu, 160 mg CuCl, 180 mg $CuCl_2$ und wenig Hydrochinon mit 3.6 g (31.6 mmol) Ethyldiazoacetat in 10 ml trockenem CCl_4 umgesetzt. Es wurden 1.1 g 2-(cis-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (105) (Sdp.: 35-40°C/0.01 Torr) mit einer Reinheit von 77-88% und einem Diasteromerenverhältnis von 61:39 isoliert (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C, Ret.-Zeit: 41.9 min bzw. 43.8 min, Ausbeute: 16-18% bezogen auf Ethyldiazoacetat). Bei der präparativen GC-Reinigung von 105

konnte keine Trennung der Diastereomeren erreicht werden (Glassäule, 1,5 m, SE 30, 100°C, 90 ml He/min, Ret.-Zeit: 95-115 min).

IR ($CDCl_3$): 3090, 2990, 2910, 1710, 1645, 1450, 1410, 1390, 1310, 1290, 1200, 1040, 1000, 865 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.75-2.6 (m, 4 H, H-1, H-2, H-3), 1.25 (t, 3 H, $-CH_3$, J=7 Hz), 4.1 (q, 2 H, $-CH_2-$, J=7 Hz), 4.6-5.4 (m, 3 olef. H), 5.7-7.1 (m, 2 olef. H)



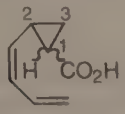
5.3.15. 2-(cis-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure (106)

In der gleichen Weise, wie es für die Darstellung von 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure (52) beschrieben wurde (s. 5.2.11.), setzte man 0.29 g 2-(cis-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäureethylester (105) (Reinheit: 77%, d. h. 1.4 mmol, Verhältnis der Diastereomeren = 61:39) mit 4 ml einer Lösung aus 5.5 g KOH in 5 ml H_2O und 40 ml Ethanol um. Man isolierte 30 mg (16%) 2-(cis-1,3-Butadienyl)-cyclopropancarbonsäure (106) als weißen, feinkristallinen Feststoff mit dem Smp. 67-70°C.

Auf ein Umkristallisieren wurde wegen der dabei auftretenden hohen Substanzverluste (schnelle Polymerisation) verzichtet.

IR ($CDCl_3$): 3200-2300, 3010, 2950, 1690, 1455, 1435, 1290, 1250, 1235, 995, 860 cm^{-1}

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.9-2.6 (m, 4 H, H-1, H-2, H-3), 4.65-5.6 (m, 3 olef. H), 5.85-6.3 (m, 1 olef. H), 6.5-7.05 (m, 1 olef. H), 10.7 (br. s, 1 H, $-CO_2H$)



MS: m/e (%) = 138 (15, M^+), 93 (61, M^+-CO_2H), 91 (70, $C_7H_7^+$), 77 (90, $C_6H_5^+$), 66 (100, $C_5H_6^+$), 39 (70, $C_3H_3^+$)

5.4. Synthesen und Umsetzungen zu 3.4.

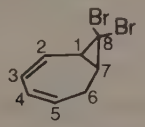
5.4.1. 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (68)[65a)]

28.0 g (0.30 mol) frisch dest. 1,3,5-Cycloheptatrien (22) in 60 ml Methylenchlorid wurden mit 19.0 g (75 mmol) Bromoform und 0.18 g (0.79 mmol) TEBA-Chlorid versetzt. Unter kräftigem Rühren (Diabolo-Magnetrührer) ließ man innerhalb von 5-10 min 60.0 g (0.75 mol) einer wäßrigen 50proz. NaOH-Lösung zutropfen. Man rührte noch 6 h bei Raumtemp. nach, währenddessen sich das Reaktionsgemisch allmählich schwarzbraun färbte. Zur Hydrolyse goß man es in ca. 300 ml Eiswasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase noch dreimal mit je 50 ml CH_2Cl_2. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutralgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum verdampft worden war, destillierte man den dunkelbraunen Rückstand i. Vak. Als Vorlauf erhielt man nicht umgesetztes Cycloheptatrien und Bromoform zurück. Das Produkt destillierte als leicht gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 50-60°C/0.005 Torr über.

Ausbeute: 6.63 g (33% bezogen auf Bromoform)

IR (CCl_4): 3030, 2950, 2910, 1610, 1435, 1425, 1375, 1235, 1200, 1070, 1050, 905, 685, 650 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 2.05-2.75 (m, 4 H, H-1, H-6, H-7), 5.45-6.35 (m, 4 H, H-2, H-3, H-4, H-5)



MS: m/e (%) = 264 (3, M^+), 185,183 (16,18, M^+-Br), 104 (100, M^+-Br_2=$C_8H_8^+$), 78 (34, $C_6H_6^+$), 77 (33, $C_6H_5^+$)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturangaben [74)] überein.

5.4.2. [8-^{12}C]-8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (^{12}C-68)

Analog zu der vorstehend beschriebenen Reaktion wurden 9.6 g (0.10 mol) 1,3,5-Cycloheptatrien (22) in 25 ml CH_2Cl_2 mit 85 mg (0.37 mmol) TEBA-Chlorid, 7.0 g (27.7 mmol) $^{12}CDBr_3$ (^{12}C > 99.95%, s. 5.2.1.) und 23.0 g (0.29 mol) einer 50-proz. wäßrigen NaOH-Lösung umgesetzt. Man isolierte 1.61 g (22% bezogen auf $^{12}CDBr_3$) [8-^{12}C]-8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]-octa-2,4-dien (^{12}C-68).

5.4.3. Reaktion von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (68) mit Methyllithium

Zu einer Lösung von 264 mg (1.0 mmol) 68 in 15 ml wasserfreiem Ether, die man unter Überleiten eines schwachen Argonstromes auf -40°C abkühlte, spritzte man unter Rühren innerhalb von ca. 15 min 1.2 ml (1.9 mmol) einer etherischen Methyllithiumlösung durch ein Septum zu. Es wurde 30 min bei -40°C weitergerührt und dann durch Zugabe von ca. 30 ml Eiswasser hydrolysiert. Man trennte die etherische Phase ab und schüttelte die wäßrige Phase noch zweimal mit wenig kaltem Ether aus. Die gesammelten organischen Extrakte wurden mit H_2O neutralgewaschen und kurz über $MgSO_4$ getrocknet. Die Produktlösung wurde mit Hydrochinon versetzt und bis auf 1 ml eingeengt (ca. 10°C/100 Torr).

Im sofort registrierten ^{1}H-NMR-Spektrum konnten die für 1,5-Dihydropentalen (122) charakteristischen Signalgruppen bei δ = 2.9, 5.8 und 6.3 ppm [99] nachgewiesen werden [b].

Gemäß der gaschromatographischen Analyse, bei der sich schon eine Zersetzung des Reaktionsgemisches bemerkbar machte, waren drei Kohlenwasserstoffe (21 : 45 : 34) entstanden (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 60°C, Ret.-Zeiten: 26.0, 26.5 und 29.4 min, und Glaskapillarsäule,

---

b) Der von Katz [99] angegebene Peak bei δ = 3.2 ppm war durch die Signale des in der Probe vorhandenen Ethers nicht erkennbar.

25 m, Marlophen, 25°C, Ret.-Zeiten: 10.5, 17.0 und 20.9 min). Die Komponente mit einer Ret.-Zeit von 29.4 bzw. 17.0 min war nach Retentionszeitenvergleich identisch mit dem Hauptprodukt aus der Reaktion von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) mit Methyllithium (s. 5.5.2.). Sie wurde deshalb als 1,5-Dihydropentalen (122) identifiziert.

5.4.4. Reaktion von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (68) mit Methyllithium und nachfolgende Hydrierung

710 mg (2.7 mmol) 68 in 25 ml wasserfreiem Ether wurden unter Zusatz von Hydrochinon wie vorstehend beschrieben mit 3.7 ml (4.1 mmol) einer etherischen Methyllithiumlösung umgesetzt. Die aufgearbeitete etherische Produktlösung wurde, ohne sie vorher zu trocknen, mit einer Spatelspitze 10% Pt auf Aktivkohle versetzt und sofort an einer Schüttelapparatur hydriert (Raumtemp., 50 min, H_2-Aufnahme: ca. 150 ml). Nach Filtrieren und Trocknen über $MgSO_4$ engte man die Lösung bis auf ca. 2 ml ein (ca. 20°C/100 Torr), setzte 30 µl 3-Methylheptan als internen Standard hinzu und analysierte gaschromatographisch (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60°C). Durch Retentionszeitenvergleich mit authentischem Material zeigte sich, daß cis-Bicyclo[3.3.0]-octan (66) als einziges Produkt entstanden war (Ret.-Zeit: 28.6 min, rel. Anteil: 95%). Die Ausbeute betrug 36%.

5.4.5. Reaktion von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (68) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit Perfluor-2-butin (PFB)

2.0 g (7.6 mmol) 68 in 30 ml wasserfreiem Ether wurden bei -40°C unter Zusatz von Hydrochinon mit 8.7 ml (11.3 mmol) einer etherischen Methyllithiumlösung umgesetzt (s. 5.4.3.). Nach beendeter Reaktionszeit wurde jedoch nicht hydrolysiert, sondern man neutralisierte die kalte Reaktionslösung durch Zugabe von einigen Tropfen Eisessig. Man überführte sie dann in eine vorgekühlte (-40°C) Druckbirne und fügte ca. 3 ml PFB hinzu. Nach einer Gesamtreaktions-

zeit von 17 h (1.5 h bei -40°C, 15.5 h bei Raumtemp.) wurde die trüb gewordene Lösung nach Verdampfen des überschüssigen PFB hydrolysiert. Die etherische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige noch zweimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. (Raumtemp./ 20 Torr) entfernt.

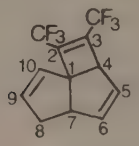
Der Rückstand enthielt nach GC-Analyse (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 90°C) neben mehreren kleinen Komponenten vier Hauptkomponenten (47%, 23.3 min, 23%, 26.6 min, 6%, 28.6 min, 12%, 41.6 min), die durch präparative GC getrennt wurden (Glassäule, 2.5 m, SE 30, 105°C, 95 ml He/min).

A. Fraktion 1:

Als erste Fraktion (Ret.-Zeit: 24 min) erhielt man 370 mg (18%) 2,3-Bis(trifluormethyl)tricyclo[5.3.0.$0^{1,4}$]deca-2,5,9-trien (123) (Reinheit: 99% nach GC, s. oben).

IR (CCl_4): 3090, 3040, 3000, 2940, 2890, 2840, 1670, 1525, 1435, 1340, 1325, 1280, 1260, 1240, 1160, 1135, 1120, 990, 945, 840, 710, 700 cm^{-1}

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.9-2.2 (m, 2 H, H-8), 2.65-2.95 (m, 1 H, H-7), 3.85 (br. s, 1 H, H-4), 5.95-6.15 (m, 1 olef. H), 6.35 (mc, 1 olef. H), 6.9-7.15 (m, 2 olef. H)



^{13}C-NMR (62.9 MHz, C_6D_6): δ = 30.8 (t, C-8), 51.1 (d, C-7), 78.0 (s, C-1), 88.1 (d, C-4), 122.5 (q*, C-11, C-12, $J_{C-F} \approx$ -270 Hz), 129.5 (d, olef. C), 140.2 (d, 2 olef. C**), 148.5 (d, olef. C)

---

* Diese Multiplizitätsangabe bezieht sich nicht auf das "off-resonance"-Spektrum, sondern sie tritt auch im ^{1}H-entkoppelten Spektrum auf, da sie aus der heteronuklearen C-F-Kopplung resultiert.

** Wurde das Spektrum in $CDCl_3$ aufgenommen, so waren zwei getrennte Signale erkennbar bei δ = 139.9 (d) und 140.5 (d) ppm

MS: m/e (%) = 266 (52, M^+), 197 (76, M^+-CF_3), 177 (100, M^+-CF_3-HF), 128 (55, $M^+-2\ CF_3$)

Die Daten des IR-, ^{1}H-NMR- und MS-Spektrums stimmen mit den Literaturangaben [74] überein.

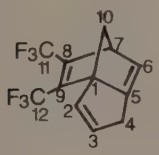
B. Fraktion 2:

Die zweite Fraktion (Ret.-Zeit: 31 min, 230 mg, 11%) bestand aus 8,9-Bis(trifluormethyl)tricyclo[5.2.1.$0^{1,5}$]deca-2,5,8-trien (124), 8,9-Bis(trifluormethyl)tricyclo-[5.2.1.$0^{1,5}$]deca-3,5,8-trien (129) und einer weiteren unbekannten Verbindung X_1 (rel. Anteile nach GC: 66%, 17%, 9% [c]).

Durch erneute präparative GC (Glassäule, 4.5 m, DC 200, 95°C, 110 ml He/min) konnte 124 (Ret.-Zeit: 74 min) von 129 und X_1 (Ret.-Zeit: 82 min) getrennt und in einer Reinheit von 97% erhalten werden (114 mg, 6%).

IR (CCl_4): 3050, 2970, 2930, 2860, 2810, 1670, 1640, 1450, 1420, 1355, 1335, 1290, 1275, 1260, 1235, 1170, 1130, 970, 895, 845, 715 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 1.85-2.15 (m, 1 H, H-10), 2.5 (dd, 1 H, H-10) 3.05 (mc, 2 H, H-4), 4.0 (mc, 1 H, H-7), 6.15 (mc, 2 H, H-2, H-3), 6.25-6.45 (m, 1 H, H-6)



^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = AB-System: 1.95 (d, 1 H, H-10, $J_{10s,10a}$=-7 Hz) u. 2.50 (dd, 1 H, H-10, $J_{7,10}$=2 Hz), 3.05 (mc, 2 H, H-4), 4.05 (br. s, 1 H, H-7), 6.15 (mc, 2 H, H-2, H-3), 6.35 (mc, 1 H, H-6)
Die Zuordnung der Signale und ihre Kopplung wurden durch Spinentkopplungsexperimente bestätigt.

^{13}C-NMR (62.9 MHz, C_6D_6): δ = 30.2 (t, C-4), 55.1 (d, C-7), 78.0 (s, C-1), 80.0 (t, C-10),

---

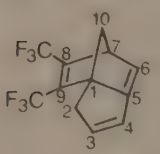
c) Der Anteil von X_1 im Gesamtrohgemisch betrug nur 0.7%.

122.6 (q*, C-11, C-12, J_{C-F}≈ -270 Hz), 126.4 (d, olef. C), 127.1 (d, olef. C), 137.2 (d, olef. C) (C-2,C-3,C-6), 161.3 (s, C-5)

MS: m/e (%) = 266 (25, M^+), 197 (100, M^+-CF_3), 177 (62, M^+-CF_3-HF), 128 (40, $M^+-2\ CF_3$), 104 (12, $C_8H_8^+$), 69 (26, CF_3^+)

Die Daten der IR-, ^{1}H-NMR- und MS-Spektren stimmen mit den Literaturangaben [74) 100)] überein.

129 wurde von der Verbindung X_1 (129:X_1 = 60:36 nach GC, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 80°C) durch präparative Dünnschichtchromatographie (Merck-Fertigplatten, Kieselgel 60 F_{254}, Schichtdicke: 2 mm, zweimaliges Entwickeln mit n-Pentan) getrennt (Ausbeute: 20 mg, 1%, Reinheit: 90%).



^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = AB-System: 1.9 (d, 1 H, H-10, $J_{10s,10a}$=-7 Hz) u. 2.4 (dd, 1 H, H-10, $J_{7,10}$= 2 Hz), AB-System: 2.5 (d, 1 H, H-2, $J_{2,2}$=-19 Hz) u. 3.1 (d, 1 H, H-2), 4.15 (br. s, 1 H, H-7), 6.2 (dd, 1 olef. H, J=3 Hz u. 1 Hz), 6.45 (s, 2 olef. H)
Die Zuordnung der Signale und die Kopplungskonstanten wurden durch Spinentkopplungsexperimente bestätigt. Das Spektrum war durch Lösungsmittelreste (Ether) verunreinigt.

MS: m/e (%) = 266 (47, M^+), 247 (11, M^+-F) 197 (100, M^+-CF_3), 177 (87, M^+-CF_3-HF), 128 (45, $M^+-2\ CF_3$)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den kürzlich von Klumpp [100)] publizierten überein.

---

* s. Anm. *, S. 154

Nach dem Versuch einer gaschromatographischen Reinigung von 129 (Glassäule, 1,5 m, SE 30, 100°C, 120 ml He/min) wurde festgestellt, daß sich 129 dabei vollständig in die Verbindung X_1 umgewandelt hatte. Von X_1 wurden die folgenden spektroskopischen Daten erhalten:

IR ($CDCl_3$): 1655, 1360, 1345, 1300, 1280, 1275, 1260, 1170, 1150, 1135 cm^{-1}

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.2 (d, 1 H, J=9 Hz), 2.15 (td, 1 H, J= 9 Hz, J=2 Hz), 2.3 (br. s, 1 H), 2.65 (br. d, 1 H, J=16 Hz), 3.8 (mc, 1 H), 6.15 (mc, 1 H), 6.4-6.6 (m, 1 H), 6.65 (dd, 1 H, J=5 Hz, J=2 Hz)

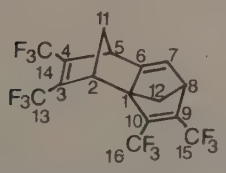
MS: m/e (%) = 266 (26, M^+), 247 (7, M^+-F) 197 (100, M^+-CF_3), 177 (81, M^+-CF_3-HF), 128 (42, M^+-2 CF_3)

C. Fraktion 3:

Als dritte Fraktion (Ret.-Zeit: 52 min) wurden 150 mg (4%) 3,4,9,10-Tetrakis(trifluormethyl)tetracyclo[6.2.1.$1^{2,5}$.$0^{1,6}$]-dodeca-3,6,9-trien (125), verunreinigt mit zwei unbekannten Verbindungen (125:X_2:X_3 = 76:12:6), erhalten. Eine weitere Reinigung von 125 bis auf 98% gelang durch erneute präparative GC (Glassäule, 2 m, Carbowax, 100°C, 150 ml He/min, Ret.-Zeit: 20 min).

IR ($CDCl_3$): 2990, 2950, 2860, 1665, 1640, 1460, 1355, 1340, 1290, 1280, 1190, 1180, 1160, 1150, 1040, 985, 955, 940, 850, 815, 810, 785 cm^{-1}

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 2 AB-Systeme: 1.90 (d 1 H, J_{gem}=-7 Hz) u. 2.25 (d, 1 H, J_{gem}=-10 Hz) u. 2.40 (ddd, 1 H, J_{gem}=-7 Hz, J_{vic}=2 Hz u. 1 Hz) u. 2.60 (td, 1 H, J_{gem}=-10 Hz, J_{vic}=2 Hz) (H-11, H-12), 3.80 (br. s, 1 H), 3.90 (br. s, 2 H) (H-2, H-5, H-8), 6.40 (dd, 1 H, H-7, J= 3 Hz u. 1 Hz)



^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2 AB-Systeme: 1.90 (d, 1 H, J_{gem}=-7 Hz) u. 2.25 (d, 1 H, J_{gem}=-10 Hz) u. 2.40 (d, 1 H, J_{gem}=-7 Hz) u. 2.55 (td, 1 H, J_{gem}=-10 Hz) (H-11, H-12), 3.80 (s, 1 H), 3.90 (br. s, 2 H) (H-2, H-5, H-8), 6.40 (d, 1 H, H-7, J=3 Hz)

^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 44.0 (d, C-5**), 45.5 (d, C-2**), 53.1 (d, C-8), 54.0 (t, C-11), 73.0 (s, C-1), 76.6 (t, C-12), 120.4 (2 q*), 121.0 (q*) 121.9 (q*) (C-13, C-14, C-15, C-16, J_{C-F}≈-275 Hz), 127.0 (d, C-7), 141.3 (q*), 144.0 (q*), 151.7 (q*), 155.0 (q*) (C-3, C-4, C-9, C-10, $^3J_{C-F}$≈40 Hz), 159.8 (s, C-6) (s. Tab. 7, S. 89)

MS: m/e (%) = 428 (65, M^+), 409 (30, M^+-F), 359 (100, M^+-CF_3), 339 (25, M^+-CF_3-HF), 319 (28, M^+-CF_3-2 HF), 290 (28, M^+-2 CF_3), 227 (46), 226 (51, M^+-2 CF_3-C_5H_4), 177 (31)

Massenfeinbestimmung für $C_{16}H_8F_{12}$ ber.: 428.0432
gef.: 428.043

Die IR-, ^{1}H-NMR- und MS-Daten stehen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben [74) 100)].

---

*s. Anm. *, S. 154

**Die Zuordnung von C-2 und C-5 wurde auf Grund der Markierungsverteilung in ^{12}C-125, das bei der Umsetzung von ^{12}C-36 mit Methyllithium und PFB entstand (s. 3.5.1., S. 98), getroffen.

Von der unbekannten Verbindung X_2 (Ret.-Zeit: 54 min, Reinheit: 95%) wurden folgende ^{1}H-NMR-Daten erhalten:

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.2 (dt, 2 H), 1.3 (s, 2 H), 2.3 (mc, 4 H), 3.0 (d, 1 H), 5.5 (br. s, 2 H)

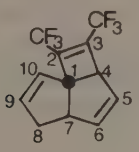
5.4.6. Reaktion von [8-^{12}C]-8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (^{12}C-68) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit PFB

Die Reaktion wurde analog zu der vorstehend beschriebenen mit 1.51 g (5.7 mmol) ^{12}C-68, 6.1 ml (8.6 mmol) Methyllithiumlösung und ca. 2 ml PFB durchgeführt. Man isolierte durch präparative GC (Bedingungen: s. 5.4.5.) 205 mg (14%) ^{12}C-123 (Reinheit: 98%), 136 mg (9%) ^{12}C-124 (zweimalige GC-Trennung, Reinheit: 99%) und 58 mg (2%) ^{12}C-125 (zweimalige GC-Trennung, Reinheit: 97%). Auf eine gesonderte Reindarstellung von ^{12}C-129 wurde wegen seines geringen Anteils am Gesamtproduktgemisch verzichtet.

^{12}C-123, ^{12}C-124 und ^{12}C-125 wurden ^{13}C-NMR-spektroskopisch vermessen und die Signalintensitäten mit denen der Spektren der unmarkierten Verbindungen 123, 124 und 125 verglichen.

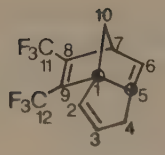
^{12}C-123:

^{13}C-NMR (62.9 MHz, C_6D_6): δ = 30.8 (t, C-8), 51.1 (d, C-7) 88.1 (d, C-4), 129.5 (d), 140.2 (d), 140.25 (d), 148.5 (d) (C-5, C-6, C-9, C-10) Es fehlte das Signal für C-1 vollständig (in der unmarkierten Verbindung 123 bei δ = 78.0 ppm) (s. Abb. 6, S. 77).



^{12}C-124:

^{12}C-NMR (62.9 MHz, C_6D_6): Alle Signale von 124 waren auch hier zu finden (s. S. 155).



In Tab. 18 werden deshalb die Signalintensitäten von ^{12}C-124 und 124 verglichen, wobei das Signal bei δ = 122.6 ppm (C-11, C-12) wegen seiner geringen Intensität nicht miteinbezogen wurde.

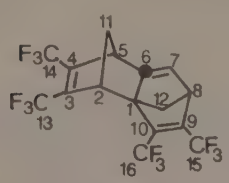
Tab. 18:

Signallage [ppm]	Signalintensität bei 124	Signalintensität bei ^{12}C-124	Verhältnis der rel. Intensitäten (^{12}C-124 : 124) (a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	MW
30.2	19.52	23.18	1	0.83	0.84	0.88	0.89	0.91	0.87
55.1	9.85	14.15	1.22	1	1.01	1.06	1.07	1.09	1.09
78.0	1.76	1.24	0.59	0.49	0.49	0.51	0.52	0.52	0.52
80.0	15.00	21.19	1.19	0.99	1	1.05	1.07	1.09	1.08
126.4	11.25	15.15	1.12	0.94	0.95	1	1.02	1.03	1.01
127.1	16.23	21.60	1.12	0.92	0.94	0.99	1	1.03	1.00
137.2	15.24	19.81	1.10	0.90	0.92	0.97	0.98	1	0.97
161.3	2.05	1.53	0.63	0.52	0.52	0.56	0.55	0.59	0.56

Die Spalten (a)-(f) gelten jeweils für unterschiedliche Bezugssignale, deren Intensität gleich 1 gesetzt wurde und auf die dann die anderen Intensitäten bezogen wurden. Angegeben ist jeweils der Quotient der so für ^{12}C-124 und 124 ermittelten Werte. Bei der Bestimmung des Mittelwertes (MW) wurde das als 1 gesetzte Intensitätsverhältnis nicht miteinbezogen (Standardabweichung: s = 0.08).

^{12}C-125:

^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 44.0 (d, C-5**), 45.5 (d, C-2**), 53.2 (d, C-8), 54.0 (t, C-11), 73.1 (s, C-1), 77.3 (t, C-12), 120.7 (2 q*), 121.4 (q*), 122.0 (q*) (C-13, C-14, C-15, C-16, $J_{C-F} \approx$ 270 Hz), 127.1 (d, C-7)



* s. Anm. *, S. 154

** s. Anm. **, S. 158

Es fehlte das Signal für C-6 vollständig (in der unmarkierten Verbindung 125 bei δ = 159.8 ppm) (s. Abb. 7, S. 78).

5.5. Synthesen und Umsetzungen zu 3.5.

5.5.1. trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36)

A. aus trans-1,3,5-Hexatrien

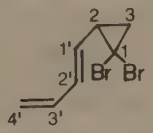
In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Magnetrührer, Tieftemperaturthermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich, über den Argon geleitet wurde, legte man eine Lösung von 4.5 g (56.3 mmol) trans-1,3,5-Hexatrien (41) (stabilisiert mit wenig Hydrochinon, gaschromatographisch bestimmte Isomerenreinheit > 98%, Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 50°C) in 150 ml trockenem Pentan vor. Unter kräftigem Rühren wurden 19 g (0.17 mol) K-tert-Butoxid zugegeben. Die Suspension wurde in einem Trockeneis-Aceton-Bad auf -40 bis -45°C abgekühlt. Man ließ unter Rühren innerhalb von 2-3 h 43 g (0.17 mol) Bromoform zutropfen. Dabei wurde die Lösung allmählich bräunlich und zähflüssiger. Nach beendeter Reaktion entfernte man das Kühlbad und rührte so lange weiter, bis die Temperatur im Reaktionskolben auf -10 bis 0°C angestiegen war. Dann hydrolysierte man mit ca. 300 ml Eiswasser, trennte die organische Phase ab und schüttelte die wäßrige Phase noch zweimal mit je 80 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Extrakte wurden dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und dann über $MgSO_4$ getrocknet. Man verdampfte das Solvens im Wasserstrahlvakuum und destillierte den dunkelbraunen, öligen Rückstand über eine kleine Zincke-Apparatur i. Vak.

Nach einer kleinen Menge Vorlauf (überschüssiges Bromoform) erhielt man 2.8-4.2 g (20-30%) trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (16) (Sdp.: 40-45°C/0.01 Torr, Reinheit: 90-95%, Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 120°C). Eine analytische Probe wurde durch erneute Vakuumdestillation gereinigt (Reinheit: 99% nach GC).

IR (CCl_4): 3080, 3010, 2940, 2875, 1645, 1600, 1415, 1250, 1100, 995, 945, 910 cm^{-1}

UV (n-Hexan): λ = 229.5 nm (ε = 22500)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 1.40-2.55 (m, 3 Cyclopropyl-H), 4.85-5.70 (m, 3 olef. H), 6.00-6.70 (m, 2 olef. H)



^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.5 (s, C-1), 30.1 (t, C-3), 33.6 (d, C-2), 117.3 (t, C-4'), 131.4 (d), 134.7 (d), 136.1 (d) (C-1', C-2', C-3')

MS: m/e (%) = 252 (1, M^+) 173,171 (11,11, M^+-Br), 92 (75, M^+-Br_2), 91 (100, $C_7H_7^+$), 65 (25, $C_5H_5^+$), 39 (35, $C_3H_3^+$)

EA: für $C_7H_8Br_2$ (251.97) ber.: C 33.37% H 3.20%
gef.: C 33.24% H 3.31%

Als dritte Fraktion isolierte man 8.3-9.5 g (35-40%) rohes trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) (gelbes Öl, Sdp.: ca. 120°C/0.01 Torr), das - wie sich im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigte - aus zwei Diastereomeren bestand.

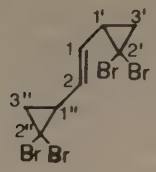
^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.8 (s, C-2', C-2''), 29.6/29.9 (t, Intensitätsverhältnis = 45:55, C-3', C-3''), 33.3/33.4 (d, 45:55, C-1', C-1''), 132.0/132.3 (d, 46:54, C-1, C-2)

Nach der Kristallisation und Umkristallisation aus Methanol erhielt man 2.4-3.6 g (10-15%) farblose Kristalle (Smp.: 92-93°C), die sich nur noch aus dem Hauptdiastereomer zusammensetzten.

IR (CCl_4): 3080, 3000, 1430, 1220, 1100, 1045, 1020, 960 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.45-2.60 (m, 6 Cyclopropyl-H), 5.45-5.70 (dd, 2 H, H-1, H-2)

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.64 ("t", dd, 2 H, H-3s', H-3s''), 2.03 (dd, 2 H, H-3a', H-3a''), 2.35 ("Undecett", 2 H, H-1', H-1'', $J_{3a',3s'}$=-7.5 Hz, $J_{1',3s'}=J_{1'',3s''}$=10.5 Hz, $J_{1',3a'}=J_{1'',3a''}$=7.5 Hz), 5.52 (dd, 2 H, H-1, H-2, $J_{1,1'}=J_{1'',2}$=5 Hz, $J_{1',2}=J_{1,1''}$=2.5 Hz)



^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.8 (s, C-2', C-2''), 29.9 (t, C-3', C-3''), 33.4 (d, C-1', C-1''), 132.3 (d, C-1, C-2)

MS: m/e (%) = 345,343 (5,5, M^+-Br), 264 (12, M^+-Br_2), 185,183 (40,47, M^+-Br_3), 104 (100, $C_8H_8^+$), 103 (61, $C_8H_7^+$), 77 (41, $C_6H_5^+$), 51 (80, $C_4H_3^+$)

EA: für $C_8H_8Br_4$ (423.77) ber.: C 22.67% H 1.90%
gef.: C 22.65% H 1.96%

B. aus cis- und trans-1,3,5-Hexatrien

5.0 g (62.5 mmol) cis- und trans-1,3,5-Hexatrien (74:41 = 30:70), stabilisiert mit Hydrochinon, in 150 ml trockenem Pentan wurden in der unter A. beschriebenen Weise mit 21.0 g (0.19 mol) K-tert-Butoxid und 47.4 g (0.19 mol) Bromoform umgesetzt. Reaktionszeit und Aufarbeitung waren wie unter A. Die Destillation des Rohproduktes ergab neben überschüssigem Bromoform 3.0 g (19%) cis- und trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (18) und (16) (Sdp.: 40-45°C/0.01 Torr, gaschromatographisch bestimmtes Isomerenverhältnis = 25:75, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C, Ret.-Zeit: 45 min (18) bzw. 48 min (16)) und 9.3 g (35%) rohes cis- und trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (37) und (36) (Sdp.: ca. 120°C/0.01 Torr).

Durch Kristallisation und wiederholte Umkristallisation aus Methanol erhielt man 1.3 g (5% bez. cis- und trans-Hexatrien bzw. 7% bez. trans-Hexatrien) kristallines trans-1,2-Bis-(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) (Smp.: 91-93°C). Die Ausbeute konnte erhöht werden, wenn man das Rohprodukt vor der

Destillation ca. 12 h bei -30°C stehenließ und die abgeschiedenen Kristalle dann abfiltrierte. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol konnten 2.7 g (10% bez. cis- und trans-Hexatrien bzw. 15% bez. trans-Hexatrien) 36 isoliert werden.

5.5.2. Reaktion von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)-ethen (36) mit Methyllithium

In einem 50 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tieftemperaturthermometer, Blasenzähler, durch den ein schwacher Argonstrom über das Reaktionsgemisch geleitet wurde, und Gummiseptum wurden 470 mg (1.1 mmol) 36 in 25 ml trockenem Ether gelöst und mit wenig Hydrochinon versetzt. Bei -40°C spritzte man 2.3 ml (2.8 mmol) etherische Methyllithiumlösung innerhalb von 30 min durch das Septum zu. Man rührte noch 20-30 min bei dieser Temperatur weiter und hydrolysierte dann durch Zugabe von ca. 20 ml Wasser. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 20 ml kaltem Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit Eiswasser neutral.

Die Lösung wurde unverzüglich mit einer genau dosierten Menge eines internen Standards (1-Octen) und wenig Hydrochinon versetzt und gaschromatographisch analysiert (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 50°C). Es lagen vier Komponenten vor mit einem Anteil von 21%, 18%, 51% und 7%, deren Retentionszeiten 18.0, 18.8, 20.6 und 24.8 min betrugen. Die mit Hilfe des Standards ermittelte absolute Ausbeute betrug 32%.

Das Produktverhältnis und die Ausbeute änderten sich nicht signifikant, wenn man die Produktlösung vor der GC-Analyse unter Eiskühlung über $MgSO_4$ trocknete und weitgehend (bis auf ca. 3 ml) einengte (ca. 10°C/100 Torr).

5.5.3. Reaktion von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)-ethen (36) mit Methyllithium und anschließende katalytische Hydrierung

Zu 500 mg (1,2 mmol) 36 in 25 ml trockenem Ether, versetzt mit wenig Hydrochinon, ließ man in einer Argonatmosphäre

bei -40°C unter Rühren innerhalb von 30 min 2.5 ml (3.0 mmol) etherische Methyllithiumlösung zutropfen. Nach 30 min. Weiterrühren wurde wie schon beschrieben (s. 5.5.2.) aufgearbeitet. Nach Zusatz von ca. 70 mg 10% Pt-C wurde die nicht getrocknete etherische Lösung 60-90 min bei Raumtemp. an einer Schüttelapparatur unter Normaldruck hydriert. Es wurden ca. 60 ml H_2 aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Trocknen über $MgSO_4$ engte man die Lösung bis auf 2-3 ml ein (20°C/100 Torr, Vigreux-Kolonne), setzte den internen Standard (3-Methylheptan) hinzu und analysierte gaschromatographisch (Glaskapillarsäulen, 41 m, OV 101, 50°C, bzw. 80 m, OV 101, 60°C). Man erhielt n-Octan (141), n-Propylcyclopentan (140) und cis-Bicyclo[3.3.0]octan (66) (Ret.-Zeiten: 10.5, 12.2 und 14.5 min bzw. 21.2, 24.5 und 29.2 min) im Verhältnis 6:40:53 (Zuordnung durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben). Die Gesamtausbeute lag bei 24%.

5.5.4. Reaktion von trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (36) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit Perfluor-2-butin (PFB)

A. im präparativen Maßstab:

1.85 g (4.4 mmol) 36 wurden in 70 ml trockenem Ether in der schon beschriebenen Weise mit 8.9 ml (11.1 mmol) etherischer Methyllithiumlösung bei -40°C umgesetzt. Die nach schneller Aufarbeitung (T < 15°C) unter Kühlung über $MgSO_4$ (0°C, 10 min) getrocknete Produktlösung (Gesamtvolumen ca. 60 ml) wurde unter Argon in eine auf -40°C vorgekühlte 250 ml-Druckbirne gefüllt und mit einem Überschuß (ca. 3 ml) PFB (PCR Research Chemicals, Inc., Gainesville, Florida) versetzt. Man verschloß das Reaktionsgefäß, hielt das Reaktionsgemisch 1 h bei -40°C und ließ es dann auf Raumtemp. aufwärmen. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 2 h öffnete man die Druckbirne unter Kühlung (ca. -30°C) und ließ das überschüssige PFB entweichen. Die etherische Produktlösung wurde auf 3 ml eingeengt. Die gaschromatographische Analyse (Glaskapillarsäulen, 41 m, OV 101, 90°C, bzw. 80 m, OV 101, 100°C) zeigte zwei unbekannte Komponenten (rel. Anteil: 4%,

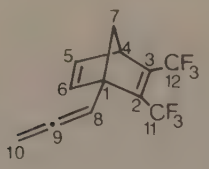
Ret.-Zeit: 8.4 bzw. 19.8 min, und 5%, 9.7 bzw. 23.1 min), 1-Propadienyl-2,3-bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (142) (13%, 10.9 bzw. 26.2 min), 5-Propadienyl-2,3-bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (143) (16%, 13.6 bzw. 33.1 min) und 3,4,9,10-Tetrakis(trifluormethyl)tetracyclo[6.2.1.$1^{2,5}$.$0^{1,6}$]dodeca-3,6,9-trien (125) (52%, 18.7 bzw. 45.7 min) an.

Nach präparativ-gaschromatographischer Trennung (Glassäule, 1.5 m, 20% SE 30, 90°C, 90 ml He/min) erhielt man 17 mg (1.5%) der beiden unbekannten Verbindungen mit den kürzesten Retentionszeiten (19-30 min), 51 mg (4.4%, 32 min) 142, 53 mg (4.6%, 46 min) 143 und 316 mg (17.0%, 73 min) 125. Die Gesamtausbeute betrug damit 27.5%.

143 erwies sich als relativ instabil und mußte für eine analytische Probe noch einmal gaschromatographisch gereinigt werden, wobei in beträchtlichem Maße Verluste auftraten.

Spektroskopische Daten von 142:

IR ($CDCl_3$): 3010, 2990, 2940, 2870, 1955, 1675, 1560, 1340, 1290, 1170, 1150, 850, 790 cm^{-1}



^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = AB-System: 2.15 (d, 1 H, H-7, $J_{7s,7a}$=- 7 Hz) u. 2.35 (dd, 1 H, H-7, $J_{4,7}$= 2 Hz), 3.90 (br. s, 1 H, H-4), 4.90 (d, 2 H, H-10, $J_{8,10}$=-7 Hz), 5.65 (t, 1 H, H-8, $J_{8,10}$=-7 Hz), AB-System: 6.85 (dd, 1 olef. H, $J_{5,6}$=5 Hz, J=1 Hz) u. 6.95 (dd, 1 olef. H, J=3 Hz) (H-5, H-6) (s. Abb. 9)

^{13}C-NMR (62.9 MHz, C_6D_6): δ = 51.5 (d, C-4), 63.8 (s, C-1), 76.6 (t), 77.4 (t) (C-7, C-10), 87.8 (d, C-8), 123 (q*, C-11, C-12, J_{C-F}≈-260 Hz), 142.5 (d), 144.2 (d) (C-5, C-6), 209.1 (s, C-9)
(s. auch Tab. 7, S. 89)

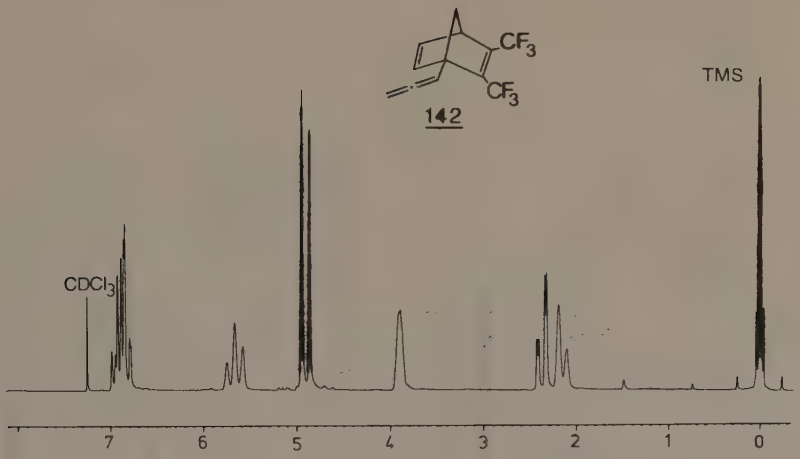
---

* s. Anm. *, S. 154

MS: m/e (%) = 266 (7, M^+), 197 (100, M^+-CF_3), 177 (42, M^+-CF_3-HF), 171 (22, $M^+-CF_3-C_2H_2$), 151 (27, $M^+-CF_3-HF-C_2H_2$), 128 (33, $M^+-2\ CF_3$)

Massenfeinbestimmung für $C_{12}H_8F_6$: ber.: 266.0528
gef.: 266.052

Abb. 9:

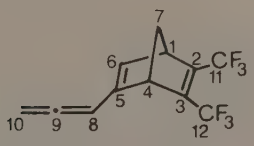


^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$) von 142

Spektroskopische Daten von 143:

IR ($CDCl_3$): 3010, 2980, 2950, 2880, 1935, 1675, 1640, 1425, 1345, 1290, 1170, 1150, 1000, 860 cm^{-1}

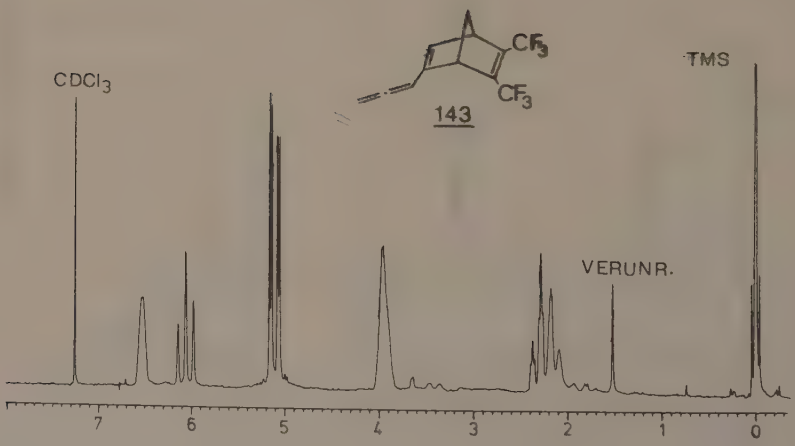
^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = AB-System: 2.15 (d, 1 H, H-7, $J_{7s,7a}$=-7 Hz) u. 2.30 (td, 1 H, H-7, $J_{1,7}=J_{4,7}$=2 Hz), 3.95 (br. s, 2 H, H-1, H-4), 5.10 (dd, 2 H, H-10, $J_{8,10}$=-7 Hz, $J_{6,10}$= 2 Hz), 6.05 (t, 1 H, H-8, $J_{8,10}$=-7 Hz), 6.55 (br. s (dt), 1 H, H-6, $J_{1,6}$= 3 Hz, $J_{6,10}$= 2 Hz) (s. Abb. 10)



^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.9 (d), 53.3 (d) (C-1, C-4), 70.5 (t), 77.2 (t) (C-7, C-10), 89.4 (d, C-8), 133.5 (d, C-6), 150.4 (s, C-5), 211.0 (s, C-9)
(s. auch Tab. 7, Seite 89)

MS: m/e (%) = 267 (7, M^++1), 266 (44, M^+), 227 (11, M^+-C_3H_3), 197 (51, M^+-CF_3), 177 (28, M^+-CF_3-HF), 128 (24, M^+-2 CF_3), 67 (100), 64 (88, $C_5H_4^+$), 39 (47, $C_3H_3^+$)

Abb. 10:



^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$) von 143

Spektroskopische Daten von 125: s. S. 157, 158

B. im analytischen Maßstab:

Die Reaktion wurde mit 500 mg (1.2 mmol) Edukt 36, 25 ml wasserfreiem Ether, 2.3 ml (3 mmol) etherischer Methyllithiumlösung und ca. 1 ml PFB unter identischen Bedingungen durchgeführt und die Produktverteilung durch gaschromatographische Analyse (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 90°C) bestimmt. Zur Ausbeuteermittlung setzte man als internen Standard 2,3-Bis(trifluormethyl)tricyclo-[5.3.0.0^{1,4}]deca-2,5,9-trien (123) hinzu. Die erhaltenen Werte stimmten gut mit den im präparativen Maßstab gefundenen überein. Die beiden unbekannten Komponenten wurden mit 4% und 2% gebildet, der Anteil von 142 betrug 10%, der von 143 15%, und 125 lag mit 65% vor (Ret.-Zeiten: s. A.). Die Gesamtausbeute betrug 21%.

C. mit markiertem Edukt ^{12}C-36:

Die Reaktion wurde mit 600 mg (1.4 mmol) trans-1,2-Bis-([2-^{12}C]-2,2-dibromcyclopropyl)ethen (^{12}C-36) (s. 5.2.2.) in 30 ml trockenem Ether, 2.7 ml (3.2 mmol) Methyllithiumlösung und 2 ml PFB wie unter A. beschrieben durchgeführt. Nach gaschromatographischer Abtrennung erhielt man 49 mg (8%) ^{12}C-125 (Reinheit: 98%), dessen ^{13}C-NMR-Spektrum (62.9 MHz, $CDCl_3$) bis auf zwei Ausnahmen identisch war mit dem von 125 (s. S. 158): Es fehlten die Signale bei δ = 45.5 und 73.0 ppm (s. Abb. 8, S. 90).

5.5.5. Reaktion von cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (37) mit Methyllithium

0.37 g (0.9 mmol) 37 wurden in 20 ml wasserfreiem Ether (Zusatz von Hydrochinon) bei -30°C mit 1.5 ml (1.9 mmol) einer 1.3 M Methyllithiumlösung (Zutropfdauer: 30 min) umgesetzt. Nach der Hydrolyse wurde - wie schon für das trans-Isomer 36 beschrieben (s. 5.5.2.) - aufgearbeitet. Im ^{1}H-NMR-Spektrum der getrockneten und eingeengten Produktlösung ließ sich das [4+2]-Dimer des o-Chinodimethans 157 nachweisen. Nach analytischer GC (Glaskapillarsäule, 38 m, OV 101, 140°C) waren das [4+2]- und das [4+4]-Dimer des o-Chinodimethans 157 und 158 im Verhältnis 94:6 entstanden

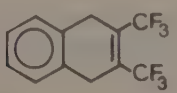
(Vergleich mit authentischen Proben [d]).

5.5.6. Reaktion von cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (37) mit Methyllithium und anschließende Umsetzung mit Perfluor-2-butin (PFB)

0.6 g (1,4 mmol) 37 wurden in 30 ml wasserfreiem Ether unter Zusatz von wenig Hydrochinon gelöst. Bei -40°C ließ man in einer Schutzgasatmosphäre 2.3 ml (3.4 mmol) einer 1.5 M etherischen Methyllithiumlösung innerhalb von 35 min zutropfen. Man rührte noch 1 h bei tiefer Temperatur nach und goß die etherische Reaktionslösung dann ohne vorheriges Aufarbeiten in eine auf -40°C abgekühlte Druckflasche, in der vorher ca. 2 ml PFB kondensiert worden waren. Nach 3stdg. Reaktionszeit bei -40°C wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige noch zweimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wusch man zweimal mit je 100 ml Wasser und trocknete sie über $MgSO_4$. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Durch gaschromatographische Analyse des Rückstandes (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 120°C) konnte die Bildung der PFB-Addukte des 1,6a-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydropentalens 123, 124, 125 und 129 sowie der Dimeren des o-Chinodimethans 157 und 158 ausgeschlossen werden. Neben nicht näher identifizierten Nebenkomponenten (rel. Anteile: 29%, 8%, 7%, 6%) war als Hauptprodukt (43% rel.) 2,3-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydronaphthalin (159) entstanden. 159 wurde durch präparative GC (Glassäule, 1.5 m, SE 30, 120°C, 100 ml He/min) isoliert (Reinheit: 97%, Ret.-Zeit: 27 min).

IR (CCl_4): 2950, 2850, 1425, 1290, 1250, 1200, 1160, 1100, 860 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 3.64 (s, 4 H, $-CH_2-$), 7.00 (s, 4 ar. H)



d) Ich danke Herrn Dr. M. Bartmann für die Bereitstellung einer Vergleichslösung der beiden Dimeren.

159 war laut ^{1}H-NMR-Spektrum und gaschromatographischer Retentionszeit identisch mit dem Hauptprodukt aus der Pyrolyse von 160 in Gegenwart von PFB (s. 5.6.6.).

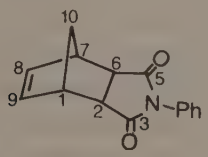
5.6. Synthesen von Vergleichssubstanzen

5.6.1. endo-4-Phenyl-4-azatricyclo[5.2.1.$0^{2,6}$]dec-8-en-3,5-dion (45)

3.0 g (17.5 mmol) N-Phenylmaleinsäureimid (NPMSI) wurden bei Raumtemp. in 150 ml wasserfreiem Ether gelöst. Man ließ unter Rühren langsam 2.0 g (30.3 mmol) frisch dest. Cyclopentadien (5) zutropfen. Nach ca. 10 min fiel bereits ein weißer Niederschlag aus, und die Lösung wurde bei weiterem Rühren zusehends trüber. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 1 h wurden der Ether und überschüssiges Cyclopentadien im Wasserstrahlvakuum entfernt. Es blieb ein weißer, feinkristalliner Feststoff übrig, der aus Eisessig/Wasser umkristallisiert wurde (Smp.: 141-143°C, Lit. [118]: 144°C, Lit. [119]: 140-141°C). Ausbeute: 3.5 g (84% bezogen auf NPMSI)

IR ($CDCl_3$): 3060, 2990, 2970, 2940, 2860, 1770, 1700, 1600 1490, 1375, 1190, 900 cm^{-1}

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = AB-System: 1.5 (d, 1 H, H-10, $J_{10s,10a}$ = -8 Hz) u. 1.7 (d, 1 H, H-10), 3.3 (mc, 4 H, H-1, H-2, H-6, H-7), 6.15 (br. s, 2 H, H-8, H-9), 6.85-7.45 (m, 5 H, Ph) (vergl. auch mit Lit.[119])



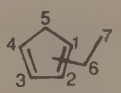
^{13}C-NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 45.3 (d), 45.6 (d) (C-1, C-2, C-6, C-7), 52.1 (t, C-10), 126.5 (d, 2 Ph-C), 128.4 (d, Ph-C), 128.9 (d, 2 Ph-C), 131.8 (s, Ph-C), 134.5 (d, C-8, C-9), 176.7 (s, C-3, C-5) (s.Tab.1,S.20)

MS: m/e (%) = 239 (57, M^+), 174 (54, M^+-C_5H_5), 173 (100, M^+-C_5H_6), 129 (19), 91 (28, $C_7H_7^+$), 66 (82, $C_5H_6^+$)

5.6.2. 1- und 2-Ethylcyclopentadien [120]

In einen Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, mechanischem Rührer und Trockeneiskühler wurden bei -50°C ca. 80 ml Ammoniak kondensiert. Man gab 6.6 g (0.1 mol) frisch dest. Cyclopentadien (5) hinzu, rührte 1.5 h bei -50°C weiter und ließ dann 10.9 g (0.1 mol) Ethylbromid zutropfen. Nach weiterem 2stdg. Rühren fügte man 50 ml wasserfreien Ether hinzu und ließ den Ammoniak durch langsames Erwärmen verdampfen. Die zurückbleibende braune Lösung wurde mit 100 ml H_2O versetzt, die etherische Phase abgetrennt und neutralgewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ entfernte man den Ether und destillierte das Produkt i. Vak. (ca. 40°C/20 Torr).
Ausbeute: 0.62 g (7%)

Nach der GC-Analyse (Glaskapillarsäule, 38 m, OV 101, 50°C) hatte das Produkt eine Reinheit > 99%. Die beiden Substitutionsisomeren lagen im Verhältnis 58:42 vor.
^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 1.15 (t, 3 H, H-7, J=7 Hz), 2.1-2.6 (m, 2 H, H-6), 2.7-2.9 (m, ≈ 2 H, H-5), 5.7-6.3 (m, 3 olef. H)



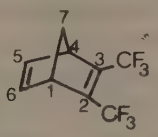
5.6.3. 2,3-Bis(trifluormethyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (145)

1.80 g (27.3 mmol) frisch dest. Cyclopentadien (5) und einige Kristalle Hydrochinon in 30 ml wasserfreiem Ether wurden in einer 250 ml-Druckflasche auf -40°C (Trockeneis-Aceton-Bad) abgekühlt. Man fügte ca. 1 ml Perfluor-2-butin hinzu. Das verschlossene Reaktionsgefäß wurde unter gelegentlichem Umschütteln 45 min bei -40°C belassen und dann innerhalb von 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Zum Öffnen des Gefäßes kühlte man wieder auf -30 bis -40°C ab und ließ dann noch vorhandenes Perfluor-2-butin bei Raumtemp. verdampfen. Die entstandenen festen Polymerbestandteile wurden abfiltriert und die Produktlösung im Wasserstrahlvakuum eingeengt.
Ausbeute: 1.52 g (25% bezogen auf Cyclopentadien)

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde das Produkt durch präparative GC (Glassäule, 1.5 m, SE 30, 70°C, 110 ml

He/min, Ret.-Zeit: 11 min) weiter gereinigt (99.8%, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C, Ret.-Zeit: 12 min).
IR ($CDCl_3$): 3010, 2990, 2950, 2880, 1685, 1560, 1350, 1300. 1260, 1245, 1215, 1185, 1155, 1000, 950, 820, 790 cm^{-1}

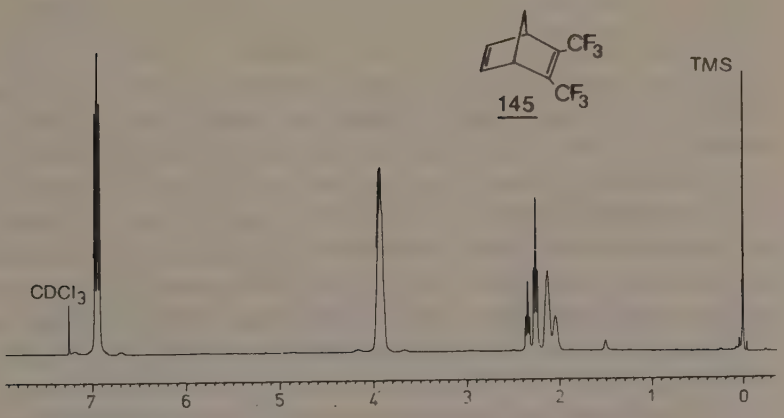
^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$):



δ = AB-System: 2.10 (d, 1 H, H-7, $J_{7s,7a}$=-7 Hz) u. 2.30 (td, 1 H, H-7, $J_{1,7}=J_{4,7}$=1 Hz), 3.90 (mc, 2 H, H-1, H-4), 6.95 ("t", 2 H, H-5, H-6, J=2 Hz)
(s. Abb. 11)

MS: m/e (%) = 228 (15, M^+), 202 (16, $M^+-C_2H_2$), 189 (8, $M^+-C_3H_3$), 159 (100, M^+-CF_3), 133 (11, $M^+-C_2H_2-CF_3$), 109 (16), 66 (11, $C_5H_6^+$)

Abb. 11:

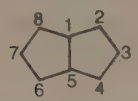


^{1}H-NMR-Spektrum (80 MHz, $CDCl_3$) von 145

5.6.4. cis-Bicyclo[3.3.0]octan (66) [121]

0.8 g (7.5 mmol) cis-Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (Reinheit nach GC: 93%, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60°C) wurden mit 10 ml Ether und 80 mg Hydrierkatalysator (10% Pt auf Aktivkohle) versetzt und über Nacht bei Raumtemp. hydriert. Man filtrierte die Lösung und engte sie im Wasserstrahlvakuum (20°C/100 Torr) ein. Nach der gaschromatographischen Analyse (Bed.: s. oben) lagen neben 0.5% des Ausgangsmaterials eine nicht identifizierte Nebenkomponente mit 15% und das Hauptprodukt mit 84% vor, das durch präparative GC (Glassäule, 3 m, SE 30, 70°C, 80 ml He/min, Ret.-Zeit: 30 min) isoliert wurde (Reinheit > 98% nach GC). 66 wurde durch Vergleich seines ^{1}H-NMR-Spektrums mit den Literaturangaben [74] identifiziert.

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 1.0-2.0 (m, 12 H, $-CH_2-$), 2.1-2.6 (m, 2 H, H-1, H-5)



5.6.5. 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en-7-on (160) [110b,c]

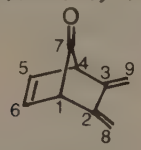
100 ml Eisessig und 50 ml Wasser wurden auf 60-65°C erwärmt. Dann fügte man 1.75 g (8.5 mmol) 7,7-Diethoxy-2,3-dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en [e] hinzu und ließ 1.75 h unter Überleiten eines leichten Argonstromes rühren. Anschließend wurde auf Raumtemp. abgekühlt und die milchig-weiße Lösung zur Hydrolyse in eine Mischung aus Eiswasser und Methylenchlorid (7:3) eingegossen. Man extrahierte die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit Methylenchlorid und wusch die vereinigten organischen Phasen mit einer gesättigten $NaHCO_3$-Lösung bis zur basischen Reaktion, anschließend mit Wasser bis zur Neutralität. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der trübe Rückstand i. Vak. (ca. 40°C/0.005 Torr) umkondensiert.
Ausbeute: 0.78 g (70%)

---

[e] Ich danke Herrn Dr. M. Bartmann für die Bereitstellung dieser Substanz.

Das Produkt wurde durch SC (Quarzsäule, Ø = 1 cm, l = 40 cm, stationäre Phase: Kieselgel 60, 0.063-0.200 mm, Eluationsmittel: CH_2Cl_2/Pentan (1:1)) weiter gereinigt. Dabei traten erhebliche Substanzverluste (> 50%) infolge Zersetzung des Ketons auf.

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 3.40 ("t", m, 2 H, H-1, H-4, "J=2 Hz"), 5.05 (d, 4 H, H-8, H-9, J_{gem}=-16 Hz), 6.45 ("t", m, 2 H, H-5, H-6, "J=2 Hz")



Vollständige spektroskopische Charakterisierung von 160: s. Lit. [110b)c)]

5.6.6. Pyrolyse vom 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en-7-on (160) in Gegenwart von Perfluor-2-butin (PFB)

Die Pyrolyseapparatur bestand aus einer mit einer Turbomolekularpumpe verbundenen Vakuumlinie, an die sich eine Falle anschloß, die durch einen Kühlfinger mit fl. N_2 gekühlt werden konnte. Diese Kühlfalle war wiederum verbunden mit einem durch einen Röhrenofen beheizbaren Quarzrohr, an dessen anderem Ende der Substratkolben angeschlossen war.

Über die Vakuumlinie wurden nacheinander bei Raumtemp./ 0.0002 Torr ca. 1 ml Ether und 1 ml PFB auf den Kühlfinger aufgedampft. Nachdem dieser um 180° gedreht worden war, so daß sich die kondensierten Substanzen dem Ausgang des auf 200°C erhitzten Pyrolyserohrs gegenüber befanden, wurden unter "flow"-Bedingungen (0.0002 Torr) 90 mg (0.7 mmol) 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-5-en-7-on (160) aus dem Substratkolben unter leichtem Erwärmen (Fönen) verdampft und die Pyrolyseprodukte auf dem "beschichteten" Kühlfinger ausgefroren. Durch langsames Erwärmen auf -40°C ließ man das Reaktionsgemisch vom Kühlfinger abtauen und sich im unteren Fallenteil sammeln. Nach Verdünnen mit ca. 10 ml Ether und Erwärmen auf Raumtemp., wobei das überschüssige PFB verdampfte, pipettierte man das Produktgemisch in einen kleinen Kolben und zog das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab.

Nach der gaschromatographischen Analyse (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 160°C) waren folgende Produkte entstanden: Benzocyclobuten (4%, Ret.-Zeit: 10.4 min), 2,3-Bis(trifluormethyl)-1,4-dihydronaphthalin (159) (s. 5.5.6.) (71%, 14.3 min), das [4+2]-Dimer des o-Chinodimethans 157 (11%, 46.6 min) und das [4+4]-Dimer des o-Chinodimethans 158 (9%, 61.2 min). Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

6. Literaturverzeichnis

1a) W. Kirmse, "Carbene Chemistry", Academic Press, New York 1971 , S. 462-467
b) W. Kirmse, "Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge", Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 156-160

2) W.M. Jones, U.H. Brinker in A.P. Marchand, R.E. Lehr, "Pericyclic Reactions", Vol. I, Academic Press, New York 1977

3) M.S. Baird, A.C. Kaura, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 356 (1976)

4) F.D. Greene, R.L. Camp, V.P. Abegg, G.O. Pierson, Tetrahedron Lett., 4091 (1973)

5a) L. Skattebøl, Chem. Ind. (London), 2146 (1962)
b) L. Skattebøl, J. Org. Chem. 31, 2789 (1966)

6) R.B. Reinarz, G.J. Fonken, Tetrahedron Lett., 4013 (1973)

7) E.T. Marquis, P.D. Gardner, Chem. Comm., 726 (1966), siehe auch: W.R. Moore, H.R. Ward, J. Org. Chem. 25, 2073 (1960), W.R. Moore, H.R. Ward, R.F. Merritt, J. Am. Chem. Soc. 83, 2019 (1961); L. Skattebøl, Tetrahedron Lett., 167 (1961)

8) W.M. Jones, M.H. Grasley, W.S. Brey, jr., J. Am. Chem. Soc. 85, 2754 (1963)

9) H. Hopf in S. Patai, "The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds", Part 2, Chap. 20, Wiley, New York 1980

10) L. Skattebøl, Tetrahedron 23, 1107 (1967)

11) J. Prestien, H. Günther, Angew. Chem. 86, 278 (1974)

12) K.H. Holm, L. Skattebøl, Tetrahedron Lett., 2347 (1977)

13a) W.M. Jones, Acc. Chem. Res. 10, 353 (1977)
b) W.M. Jones, R.C. Joines, J.A. Myers, T. Mitsuhashi, K.E. Krajca, E.E. Waali, T.L. Davis, A.B. Turner, J. Am. Chem. Soc. 95, 826 (1973)

14) C. Wentrup, Top. Curr. Chem. 62, 173 (1976)

15a) C.G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 82, 1007 (1960)
b) C.G. Overberger, A. Borchert, J. Am. Chem. Soc. 82, 4896 (1960)
c) E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960)
d) W.v.E. Doering, K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 97, 5512 (1975)

16) W.W. Schoeller, U.H. Brinker, J. Am. Chem. Soc. 100, 6012 (1978)

17) N. Bodor, M.J.S. Dewar, Z.B. Maksic, J. Am. Chem. Soc. 95, 5245 (1973)

18a) L. König, Diplomarbeit, Bochum 1978
b) U.H. Brinker, L. König, J. Am. Chem. Soc. 101, 4738 (1979)
c) U.H. Brinker, L. König, Chem. Ber. 116, 882 (1983)

19a) L. König, Dissertation, Bochum 1981
b) U.H. Brinker, L. König, J. Am. Chem. Soc. 103, 212 (1981)
c) U.H. Brinker, L. König, Chem. Ber. 116, 894 (1983)

20) L. Skattebøl, EUCHEM Conference on Electron Deficient Intermediates, Genf, 8.10.1978

21) U.H. Brinker, K. Gomann, unveröffentlicht

22) H.E. Zimmermann, D.J. Kreil, J. Org. Chem. 47, 2060 (1982)

23a) J. L. Ripoll, A. Thuillier, Tetrahedron 33, 1333 (1977)
b) D.N. Butler, J. Gupta, Can. J. Chem. 56, 80 (1978)

24) R.B. Reinarz, G.J. Fonken, Tetrahedron Lett., 4591 (1973)

25) R.F. Heldeweg, H. Hogeveen, J. Org. Chem. 43, 1916 (1978)

26a) I. Fleischhauer, Diplomarbeit, Bochum 1978
b) U.H. Brinker, I. Fleischhauer, Angew. Chem. 91, 424 (1979)

27a) W.v.E. Doering, W.R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963)
b) M.J.S. Dewar, Tetrahedron, Suppl. 8, 1, 75 (1967)
c) H.M. Frey, A. Krantz, J. Chem. Soc. (A), 1159 (1969)
d) siehe auch: W.E. Billups, W.Y. Chow, K.H. Leavell, E.S. Levis, J. Org. Chem. 39, 274 (1974)

28) W. Grimme, W.v.E. Doering, Chem. Ber. 106, 1765 (1973)

29) K. Heger, W. Grimme, Angew. Chem. 88, 62 (1976)

30) U.H. Brinker, J. Ritzer, J. Am. Chem. Soc. 103, 2116 (1981); siehe auch: J. Ritzer, Diplomarbeit, Bochum 1980

31a) B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977)
b) B. Giese, W.-B. Lee, J. Meister, Liebigs Ann. Chem., 725 (1980)

32) P. Warner, S.-C. Chang, Tetrahedron Lett., 3981 (1978)

33) siehe auch: Lit. 18b), Ref. 4.

34) Eine kurze Notiz über die Synthese von 16 und/oder 18 findet sich bereits bei:
J.M. Shakelford, W.A. Michalowicz, L.H. Schwartzman, J. Chem. Eng. Data 8, 624 (1963)

35a) D.J. Pesto, P.F. Heid, S.E. Warren, J. Am. Chem. Soc. 104, 3676 (1982)
b) siehe auch: J.Z. Egenburg, Russ. Chem. Rev. 47, 470 (1978), Abschnitt 2(a)

36) H. Soroos, J.B. Hinkamp, J. Am. Chem. Soc. 67, 1642 (1945)

37) D. Hasselmann, Habilitationsschrift, Bochum 1976, S. 89

38a) M.Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart 1979
b) L. Ernst, "^{13}C-NMR-Spektroskopie", Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1980

39) Dr. W. Dietrich, persönliche Mitteilung

40) V.A. Mironov, A.D. Fedorovich, A.A. Akhrem, Russ. Chem. Rev. 50, 666 (1981)

41a) W.T. Brown, W.M. Jones, J. Org. Chem. 44, 3090 (1979)
b) R. Gleiter, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 5457 (1968)

42a) W. Cooper, W.D. Walters, J. Am. Chem. Soc. 80, 4220 (1958)
b) R.W. Carr, jr., W.D. Walters, J. Phys. Chem. 69, 1073 (1965)

43) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. XIII, 1, 4. Auflage, 1970, S. 134, 22

44a) J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd Ed., McGraw-Hill 1977, S. 82
b) F.A.L. Anet, J. Krane, J. Dale, K. Daasvatn, P.O. Kristiansen, Acta Chem. Scand. 27, 3395 (1973)

45a) R.A. Moss, F.G. Pilkiewicz, J. Am. Chem. Soc. 96, 5632 (1974)
b) R.A. Moss, M.A. Joyce, F.G. Pilkiewicz, Tetrahedron Lett., 2425 (1975)
c) F.G. Pilkiewicz, Dissertation, Rutgers-University 1977, und Diss. Abstr., Int. B 38, 11.5386 (1978)

46a) P.S. Skell, M.S. Cholod, J. Am. Chem. Soc. 91, 7131 (1969)
b) O.M. Nefedov, A.I. Dyachenko, Angew. Chem. 84, 527 (1972)
c) G. Köbrich, Angew. Chem. 84,557 (1972)

47) C. Agami, Bull. Soc. Chim. Fr., 1619 (1970)

48a) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, Angew. Chem. 91, 844 (1979)
b) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, Angew. Chem. 91, 845 (1979)

49a) D. Seyferth, R.L. Lambert, M. Massol, J. Organomet. Chem. 88, 255 (1975)
b) D. Seyferth, R.L. Lambert, J. Organomet. Chem. 91, 31 (1975)

50) E.B. Womack, A.B. Nelson, Org. Synth., Coll. Vol. 3, 392

51a) D.S. Wulfman, Tetrahedron 32, 1231 (1976)
b) D.S. Wulfman, R.S. McDaniel, jr., B.W. Peace, Tetrahedron 32, 1241 (1976)
c) D.S. Wulfman, B.W. Peace, R.S. McDaniel, jr., Tetrahedron 32, 1251 (1976)
d) D.S. Wulfman, B.G. McGibboney, E.K. Steffen, N.V. Thinh, R.S. McDaniel, jr., B.W. Peace, Tetrahedron 32, 1257 (1976)

52) Übersicht: Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. IV,3, S. 269 ff.

53) vergl. z.B.:
a) N.L. Drake, T.R. Sweeney, J. Org. Chem. 11, 67 (1946)
b) F.B. LaForge, W.A. Gersdorff, N. Green, M.S. Schechter, J. Org. Chem. 17, 381 (1952)
c) H.M. Walborsky, F.M. Hornyack, J. Am. Chem. Soc. 77, 6026 (1955)
d) F. Korte, K.-H. Büchel, F.F. Wiese, Ann. 664, 114 (1963)
e) J.A. Berson, E.S. Hand, J. Am. Chem. Soc. 86, 1978 (1964)
f) B. Decock-Le Révérend, M.M. Durand, C.R. Acad. Sc., Ser. C 280, 209 (1975)

54) Die Darstellung von 51 (und/oder des entsprechenden cis-Isomers) wurde bereits in der Literatur erwähnt, jedoch ohne stereochemische und spektroskopische Angaben:
J.M. Shakelford, W.A. Michalowicz, L.H. Schwartzman, J. Chem. Eng. Data 8, 624 (1963)

55a) J.A. Landgrebe, L.W. Becker, J. Org. Chem. 33, 1173 (1968)
b) P. Henning, Dissertation, Bochum 1978
c) Pham van Chiem, Diplomarbeit, Bochum 1980

56) R. Adams, L.H. Ulich, J. Am. Chem. Soc. 42, 599 (1920)

57) siehe z.B.:
W.M. Jones, M.H. Grasley, W.S. Brey, jr., J. Am. Chem. Soc. 85, 2754 (1963)

58) J. Weinstock, J. Org. Chem. 26, 3511 (1961)

59) siehe z.B.:
W. Kirmse, F. Scheidt, Chem. Ber. 103, 3711 (1970)

60a) J. Nelles, Chem. Ber. 65, 1345 (1932)
b) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. VIII, S. 683 f.

61a) E. Vogel, R. Erb, Angew. Chem. 74, 76 (1962)
b) E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962)
c) E, Vogel, R. Erb, G. Lenz, A.A. Bothner-By, Ann. 682, 1 (1965)

62a) A. Schönberg, "Preparative Organic Photochemistry" Springer-Verlag, Heidelberg 1968, S. 321 f.
b) R.F.C. Brown, Austr. J. Chem. 17, 47 (1964)
c) J.W. ApSimon, O.E. Edwards, Can. J. Chem. 40, 896 (1962)

63) Pham van Chiem, Dissertation, Bochum 1983

64) W. Kirmse, H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1873 (1978)

65a) U. Richarz, Dissertation, Bochum 1976
b) W. Kirmse, U. Richarz, Chem. Ber. 111, 1883 (1978)
c) W. Kirmse, U. Richarz, Chem. Ber. 111, 1895 (1978)

66) W. Kirmse, G. Hellwig, Chem. Ber. 115, 2744 (1982)

67) H. Dürr, G. Hauck, W. Brück, H. Kober, Z. Naturforsch. 36b, 1149 (1981)

68) W. Kirmse, T. Olbricht, Chem. Ber. 108, 2616 (1975)

69) E.H. White, J. Am. Chem. Soc. 77, 6008 (1955)

70) L.F. Fieser, M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis", Vol. 1, Wiley, New York 1967, S. 748

71) B. Baigne, J.J.G. Cadogan, J.R. Mitchell, A.K. Robertson, J.T. Sharp, J. Chem. Soc. Perkin Trans.I, 2563 (1972)

72a) D.L. Muck, W.M. Jones, J. Am. Chem. Soc. 88, 74 (1966)
b) W.M. Jones, D.L. Muck, T.K. Tandy, jr., J. Am. Chem. Soc. 88, 68 (1966)

73) W. Kirmse, G. Wächtershäuser, Ann. 707, 44 (1967)

74) P.J. van Vuuren, Dissertation, Cornell University, Ithaca 1970, und Diss. Abstr. 31B, 7201 (1971)

75) M.S. Baird, C.B. Reese, Tetrahedron Lett., 2895 (1976)

76) J.C.W. Hwa, P.L. Benneville, H.J. Sims, J. Am. Chem. Soc. 82, 2537 (1960) und Org. Synth., Coll. Vol. 5, 608 (1973)

77) H.J. Schneider, Chemiedozententagung, Erlangen 1980

78a) K.-H. Schulte-Elte, Offenlegungsschrift 1938247 vom 29.1.1970, und Chem. Abstr. 72, 90252X (1970)
b) K.-H. Schulte-Elte, B. Willhalm, G. Ohloff, Angew. Chem. 81, 1045 (1969)
c) W.R. Adams, D.J. Trekker, Tetrahedron 27, 2631 (1971)
d) vergl. auch:
G.O. Schenck. D.E. Dunlap, Angew. Chem. 68, 248 (1956)

79) vergl.:
G. Ohloff, M. Pawlak, Helv. Chim. Acta 56, 1176 (1973)

80a) R.D. Schuetz, R.L. Jacobs, J. Org. Chem. 26, 3467 (1961)
b) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Bd. IX, S. 154

81) R.E. Davis, J. Org. Chem. 23, 1767 (1958)

82a) H. Günther, T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970)
b) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin 1976, C 100
c) s. 38a), S. 255

83a) H. Günther, G. Jikeli, Chem. Ber. 106, 1863 (1973)
b) R. Wehner, H. Günther, Chem. Ber. 107, 3152 (1974)

84a) G. Eglinton, R.A. Raphael, R.G. Willis, Proc. Chem. Soc., 247 (1960)
b) G. Eglinton, R.A. Raphael, R.G. Willis, J.A. Zabkiewicz, J. Chem. Soc., 2597 (1964)
c) D.A. Ben-Efraim, F. Sondheimer, Tetrahedron 25, 2837 (1969)
d) H. Hopf, Tetrahedron Lett., 1107 (1970), siehe auch: H. Hopf, Chem. Ber. 104, 3087 (1971)
e) vergl. auch: G. Eglinton, R.A. Raphael, J.A. Zabkiewicz, J. Chem. Soc. (C), 469 (1969)

85) K.E. Lewis, H. Steiner, J. Chem. Soc., 3080 (1964)

86) J.D. Hobson, M.M. Al Holly, J.R. Malpass, Chem. Comm., 764 (1968)

87) E.V. Dehmlow, M. Slopianka, Angew. Chem. 91, 163 (1979)

88) H. Bross, R. Schneider, H. Hopf, Tetrahedron Lett., 2129 (1979)

89) W.v.E. Doering, G.H. Beasley, Tetrahedron 29, 2231 (1973)

90) H.M. Frey, D.H. Lister, J. Chem. Soc. (A), 26 (1967)

91) H.M. Frey, R.G. Hopkins, L. Skattebøl, J. Chem. Soc. (B), 539 (1971)

92) G. Wilk, Staatsexamensarbeit, Bochum 1981

93) U.H. Brinker, K. Gomann, bisher unveröffentlicht

94a) R.E. Ireland, G. Pfister, Tetrahedron Lett., 2145 (1969)
b) R.E. Ireland, D.C. Muchmore, U. Hengartner, J. Am. Chem. Soc. 94, 5098 (1972)

95) A.P. Ter Borg, H. Kloosterziel, N. Van Meurs, Rec. Trav. Pays-Bas 82, 717 (1963)

96) W.R. Roth, J. König, Ann. 688, 28 (1965)

97a) W. Eberbach, U. Trostmann, Tetrahedron Lett., 3569 (1977)
b) W. Eberbach, B. Burchardt, U. Trostmann, Tetrahedron Lett., 4049 (1979)
c) W. Eberbach, G. König, U. Trostmann, Tetrahedron Lett., 4649 (1979)
d) W. Eberbach, U. Trostmann, Chem. Ber. 114, 2979 (1981)

98) M. Bruch, M. Goldbach, M. Schneider, 19. Hauptversammlung der GDCh, Hamburg 1981, Sekt. 1, Org. Chemie, S. 102 (zitiert in: Chemiker-Ztg. 106, 101 (1982))

99a) T.J. Katz, M. Rosenberger, J. Am. Chem. Soc. 84, 865 (1962)
b) T.J. Katz, M. Rosenberger, R.K. O'Hara, J. Am. Chem. Soc. 86, 249 (1964)

100a) G.W. Klumpp, J. Stapersma, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 670 (1980)
b) J. Stapersma, J.D.C. Rood, G.W. Klumpp, Tetrahedron 38, 2201 (1982)

101) vergl. auch:
K. Okumura, S.-I. Murahashi, Tetrahedron Lett., 3281 (1977)

102a) D. Dudek, K. Glänzer, J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 776 (1979)
b) D. Dudek, K. Glänzer, J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 788 (1979)

103) U. Anlauf, Staatsexamensarbeit, Bochum 1979

104a) U.H. Brinker, I. Fleischhauer, Angew. Chem. 92, 314 (1980)
b) U.H. Brinker, I. Fleischhauer, Tetrahedron Symposia-in-Print, Tetrahedron 37, 4495 (1981)

105) L.A. Paquette, Top. Curr. Chem. 79, 41 (1979)

106) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen", Springer-Verlag, Berlin 1976, C 100

107) D. Hasselmann, P. Müller, unveröffentlicht

108a) A.D. Ketley, Tetrahedron Lett., 1687 (1964)
b) A.D. Ketley, J.L. McClanahan, J. Org. Chem. 30, 940 (1965)
c) A.D. Ketley, J.L. McClanahan, L.P. Fisher, J. Org. Chem. 30, 1659 (1965)
d) G.R. Branton, H.M. Frey, J. Chem. Soc. (A), 1342 (1966)

109) L.A. Paquette, K.A. Horn, unveröffentlicht, zitiert in: L.A. Paquette, Isr. J. Chem. 21, 128 (1981)

110a) W.R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman, H. Hermann, Chem. Ber. 111, 3892 (1978)
b) M. Biermann, Dissertation, Bochum, 1977
c) s. auch:
W.R. Roth, B.P. Scholz, Chem. Ber. 114, 3741 (1981)

111a) L.A. Errede, J. Am. Chem. Soc. 83, 949 (1961)
b) D.A. Ben-Efraim, F. Sondheimer, Tetrahedron Lett., 313 (1963)
c) C.M. Bowes, D.F. Montecalvo, F. Sondheimer, Tetrahedron Lett., 3181 (1973)
d) T.W. Bell, C.M. Bowes, F. Sondheimer, Tetrahedron Lett. 21, 3299 (1980)

112a) W.R. Roth, B.P. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelich, H.-W. Lennartz, Chem. Ber. 115, 1934 (1982)
b) W.v.E. Doering, D.W. Wiley, Tetrahedron 11, 183 (1960)
c) W.K. Schenk, R. Kyberz, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 58, 1099 (1975)

113) M.T. Forel, J.P. Leicknam, M.L. Josien, J. Chim. Phys. 57, 1103 (1960)

114) M.S. Kharash, E. Sternfeld, J. Am. Chem. Soc. 61, 2318 (1939)
vergl. auch:
I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley, London 1976, S. 134, 166

115) T.J. de Boer, H.J. Backer, Org. Synth., Coll. Vol. 4, 250 (1963)

116a) T. Tanaka, S. Kurozumi, T. Toru, S. Miura, M. Kobayashi, S. Ishimoto, Tetrahedron 32, 1713 (1976)
b) K. Ogura, M. Yamashita, G. Tsuchihashi, Tetrahedron Lett., 759 (1976)
c) M. Suzuki, Y. Oda, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 101, 1623 (1979)

117) G. Wittig, U. Schoellkopf, Org. Synth., Coll. Vol. 5, 751 (1973)

118) M.S. Morgan, R.S. Tipson, A. Lowy, W.E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. 66, 404 (1944)

119) J.E. Baldwin, R.K. Pinschmidt, A.H. Andrist, J. Am. Chem. Soc. 92, 5249 (1970)

120a) R. Riemschneider, R. Schönfelder, Z. Naturforsch. 18b, 979 (1963)
b) vergl. auch:
R. Riemschneider, Z. Naturforsch. 18b, 641 (1963)

121) J.W. Barrett, R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 436 (1935)

Lebenslauf

11. April 1955	geboren in Oberhausen als Tochter der Eheleute Arnold Fleischhauer und Anna Fleischhauer, geb. Binnenbruck
April 1961	Einschulung in die Bismarckschule (evangelische Volksschule), Oberhausen-Alstaden
April 1965	Wechsel zum städtischen neusprachlichen Bertha-von-Suttner-Gymnasium, Oberhausen
15. Mai 1973	Abitur
Oktober 1973	Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
10. Oktober 1975	Vordiplom
24. Oktober 1978	Hauptdiplom
seit Dezember 1978	Anfertigung der Dissertation
seit 1. Juli 1981	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum